ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 MARS 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Paul Ancel,
Correspondant pour la Section de Zoologie.
par M. **Robert Courrier.**

Élu correspondant de notre Académie, pour la Section d'Anatomie et Zoologie, le 7 juin 1943, le Professeur **Paul Ancel** s'est éteint à Paris, le 27 janvier 1961, à l'âge de 87 ans. Son nom restera parmi ceux des grands biologistes français de la première moitié du xxe siècle, car Paul Ancel a fait œuvre de pionnier dans les deux domaines où il a exercé principalement ses activités de chercheur : l'endocrinologie sexuelle et l'embryologie expérimentale.

Né à Orbey, en Haute Alsace, son père, Charles Ancel, était pharmacien diplômé de l'Université de Strasbourg; il quitta sa province natale après la guerre de 1870 et vint s'établir à Nancy.

Paul Ancel est né à Nancy le 21 septembre 1873; il y fit toutes ses études : bachelier en 1892, interne des hôpitaux puis docteur en Médecine en 1899, docteur ès sciences en 1903. Il fut reçu à l'agrégation d'Anatomie en 1904 et nommé à la faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon. Dès 1908, il revint à sa faculté de Nancy pour y diriger la chaire d'Anatomie, devenue vacante après l'installation de son maître Adolphe Nicolas à Paris. En novembre 1919, Paul Ancel se vit confier, à la faculté de Médecine de Strasbourg redevenue française, une chaire d'Embryologie, spécialement créée pour lui.

Dans le domaine de l'*endocrinologie sexuelle*, l'activité de Paul Ancel est inséparable de celle de son ami, M. Pol Bouin, membre non résidant de notre Compagnie. Le père de M. Bouin, vétérinaire dans les Ardennes, avait fait part à son fils du comportement particulier des chevaux et des porcs cryptorchides : ils sont dépourvus du pouvoir fécondant et conservent

néanmoins tous les autres caractères sexuels mâles; ils sont stériles mais puissants. Or, leurs testicules, en ectopie intra-abdominale, présentent des tubes séminifères involués tandis qu'entre ces tubes, se trouve une glande interstitielle bien développée. Cette observation fut le point de départ de travaux fort importants et d'ingénieuses expériences au cours desquels Bouin et Ancel établirent que les cellules interstitielles testiculaires élaborent l'hormone qui maintient, chez le mâle, les caractères distinctifs de son sexe. Cette conception d'une glande diastématique endocrine, dissociée de la glande de la procréation, eut le mérite de susciter de longues discussions et des centaines de travaux. A présent, la glande interstitielle est considérée comme la source de l'hormone mâle testiculaire qui a été isolée par les chimistes sous sa forme cristallisée, et dont la structure est bien connue.

C'est aussi en collaboration avec M. Pol Bouin, qu'Ancel effectua des recherches de haute importance sur le corps jaune de l'ovaire. Les deux auteurs mirent en évidence le rôle essentiel de cette formation dont la structure histologique avait incité leur maître, Auguste Prenant, à la considérer comme glande à sécrétion interne. Bouin et Ancel ont démontré que le corps jaune est en réalité une glande endocrine temporaire ayant pour fonction de provoquer l'apparition, dans la muqueuse utérine, des dispositifs et conditions préparatoires à la nidation de l'œuf fécondé. Elle intervient aussi dans le développement de la glande mammaire. Le corps jaune a donc un rôle progestatif capital : il fait apparaître dans l'organisme les conditions biologiques qui rendent possible l'installation de la maternité. L'hormone lutéinique détermine en particulier des transformations considérables de l'utérus chez la Lapine dont la muqueuse, alors découpée par de profondes invaginations glanduliformes, prend l'aspect désormais classique de la « dentelle utérine de Bouin et Ancel ». Ce critère morphologique a permis par la suite d'extraire et d'isoler à l'état pur l'hormone du corps jaune : la progestérone. Paul Ancel, et son ami M. Pol Bouin, sont en somme à l'origine du développement extraordinaire de l'endocrinologie sexuelle et du prodigieux essor de la chimie et de la thérapeutique dans ce domaine.

Après la guerre de 1914-1918, Paul Ancel, appelé à l'Université de Strasbourg pour y fonder une chaire d'Embryologie, va renouveler le champ de son activité et accomplir une œuvre admirable en *Embryologie expérimentale.*

Avec son collaborateur, M. P. Vintemberger, il s'attaque au problème de la détermination du plan de symétrie bilatérale des embryons de Vertébrés, et tout d'abord de l'œuf de Batracien. L'ovule de grenouille, au moment de la ponte, est une petite sphère qui présente une large calotte pigmentée autour d'un de ses pôles, et de l'autre côté, un pôle clair. L'axe passant par ces pôles est l'axe de symétrie radiaire de l'ovule. Cela veut dire que tous les méridiens sont équivalents. S'il y a une hétérogénéité dans le sens de la longitude, il n'y en a aucune le long d'un parallèle défini.

Or, la fécondation est à peine effectuée que, sur l'œuf encore unicellulaire, la symétrie bilatérale devient manifeste, sous l'aspect d'un croissant clair mordant sur la calotte pigmentéee en une région déterminée de l'œuf. Ancel et Vintemberger démontrent que cette apparition est due à la rotation d'une pellicule superficielle très mince qui se désolidarise des couches profondes du cytoplasme ovulaire. Ce croissant gris marque le côté dorsal de l'organisme futur; le méridien passant en son milieu définit le plan de symétrie bilatérale. Toute l'organisation ultérieure de l'animal dépend donc de ce qui s'est passé quelques minutes après la fécondation. On peut dire schématiquement que cette courte phase matérialise le passage de l'œuf inorganisé à l'embryon organisé.

Quels sont les facteurs qui déterminent cette transformation ? Au cours de longues, patientes et minutieuses recherches qui s'échelonnent entre 1930 et 1945, Ancel et Vintemberger élucident cette question. Par différentes interventions, dont ils sont entièrement maîtres, ils peuvent orienter à leur gré la direction du plan de symétrie bilatérale. Ces interventions consistent soit à faire pénétrer le spermatozoïde en un point déterminé à l'avance, soit à imposer à l'œuf différentes rotations précises et calculées. Donc, si l'organisation de l'embryon est, bien entendu, prédéterminée dans l'œuf, on peut imposer à cette organisation des directions préférentielles, au gré de l'expérimentateur.

Des recherches récentes ont montré que de tels résultats s'appliquent, à quelques modalités près, à d'autres embryons de Vertébrés. Ils conduisent à des lois générales, qui révèlent l'importance de facteurs externes dans les premiers processus du développement.

Vers 1939, Paul Ancel s'engage sur une nouvelle voie, qu'il ne cessera d'explorer jusqu'à ses derniers instants : c'est la production expérimentale des monstruosités, qui peut être abordée de deux manières : on peut s'adresser à un agent destructeur susceptible d'être dosé avec précision et appliqué à des territoires strictement déterminés de l'embryon. Les rayons X offrent cette possibilité. On peut aussi essayer d'obtenir des malformations locales en soumettant tout l'embryon à des substances tératogènes diverses, avec l'espoir qu'elles auront une action différentielle sur les ébauches embryonnaires.

Paul Ancel a eu une intuition très claire des possibilités que pourraient donner les deux méthodes. Il les a mises en œuvre, l'une en collaboration avec son élève, M. Etienne Wolff [1], l'autre avec sa fille, Mme S. Lallemand.

Avec Mme S. Lallemand, Paul Ancel explore les effets de substances tératogènes très diverses. Il les injecte à l'embryon d'oiseau à des stades donnés du développement. Il montre que beaucoup de substances tératogènes ont des actions électives constantes, et très différentes les unes des autres. Ainsi la colchicine détermine une malformation caractéristique : la strophosomie, qui consiste en une hernie de tous les viscères hors de la cavité générale, accompagnée d'un retroussement des membres vers le

dos de l'embryon. Ainsi une sulfamide, ou un sel d'ésérine, provoque l'achondroplasie, caractérisée par un raccourcissement des membres, un épaississement et des déformations des os. Cette malformation qui, pour certains dosages, peut être obtenue dans la proportion de 95 %, est en tous points semblable à l'achondroplasie héréditaire des races d'animaux bassets, et à la chondrodystrophie congénitale qu'on rencontre parfois chez des êtres humains.

Cette notion de spécificité d'action des substances tératogènes, démontrée par de très nombreux exemples, a donné un regain d'intérêt aux recherches de tératologie expérimentale.

On s'est avisé, depuis les travaux de l'école d'Ancel, que les substances tératogènes, les carences ou les déséquilibres alimentaires, pourraient rendre compte de beaucoup de monstruosités dues à des accidents de développement. Dans de nombreux laboratoires du monde entier, les recherches convergent actuellement vers ces problèmes.

Paul Ancel fut un homme modeste, fuyant les honneurs et les solennités. Il continua à expérimenter jusqu'à ses derniers jours dans un petit laboratoire aménagé chez lui. L'œuvre qu'il a forgée fait grand honneur à la Biologie française.

(1) M. E. Wolff a eu l'aimable obligeance de nous donner des renseignements précis sur l'œuvre embryologique de son Maître.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de Mlle **Ellen Gleditsch**, membre de l'Académie des sciences d'Oslo, Professeur honoraire de chimie à l'Université de cette ville. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— du 8e **International meeting** que tiendra **The Institute of management sciences** à Bruxelles, du 23 au 26 août 1961;

— du 2e **Congrès** de l'**Association française de calcul et de traitement de l'information**; qui aura lieu à Paris, les 18, 19 et 20 octobre 1961.

M. **André Allard**, Secrétaire général de l'**Académie internationale de médecine aéronautique**, adresse une brochure intitulée : *The International academy of aviation medicine*, qui reprend les buts et les statuts de cette Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie** : *Constitution chimique et activité biologique*, par Didier Bertrand.

— par M. **Maurice Fontaine** : *Pêches continentales. Biologie et aménagement*, par Richard Vibert et Karl F. Lagler.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Volume I. *Europe*. Fascicule 7 : *Suisse*. Fascicule 7 *a* : *Jura et fossé du Rhin*.

2° *Nouvelles études gravimétriques*. Première partie. *Stations de références de l'Algérie et du Sahara*, par Jean Lagrula.

3° *Management sciences. Models and techniques. Proceedings of the sixth international meeting of the Institute of management sciences*. Paris, 7, 11 september 1959, vol. I et II.

4° Georges Athanassopoulos. *Lumière aphote*.

5° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Khimija v Moskovskom Universitete za* 200 *let* (1755-1955). *Kratkiĭ istoritcheskiĭ otcherk* (*La chimie à l'Université de Moscou, pendant* 200 *ans. Court essai historique*), par N. A. Figourovskiĭ, G. V. Bykov, T. A. Komarova.

6° N. A. Katchinskiĭ. *Agronomija i potchvovedenie v Moskovskom Universitete za* 200 *let* (1755-1955). *Kratkaja istorija* (*L'agronomie et la pédologie à l'Université de Moscou pendant* 200 *ans. Court essai historique*).

7° A. F. Kononkov. *Istorija fiziki v Moskovskom Universitete* 1755-1859 (*Histoire de la physique à l'Université de Moscou*).

8° A. S. Boutjagin, Iou. A. Saltanov. *Universitetskoe obrazovanie v S. S. S. R.* (*Enseignement universitaire en U. R. S. S.*).

9° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Botanitcheskiĭ sad Moskovskogo Universiteta. Poutevoditel'* (*Jardin botanique de l'Université de Moscou. Guide*).

10° Id. Bibliothèque scientifique Gorki. *Doktorskie i kandidatskie dissertatsii zachtchichtchennye v Moskovskom gosoudarstvennom Universitete s* 1934 *po* 1954 *g.* (*Thèses des docteurs et candidats soutenues à l'Université d'Etat de Moscou de* 1934 *à* 1954) Tomes I, II, III.

11° A. N. Kolmogorov i S. V. Fomin. *Elementy teorii funktsiĭ i funktsional'nogo analiza* (*Eléments de théorie des fonctions et d'analyse fonctionnelle*). Tome II.

12° P. M. Ogibalov. *Izgib, oustoïtchivost' i kolebanija plastinok* (*Courbure, équilibre et oscillations des plaques*).

13° A. A. Ogil'vi. *Geoelektritcheskie metody izoutchenija Karsta* (*Méthode d'études géoélectriques du Karst*).

14° V. V. Drouchtchitz. *Nijnemelovye ammonity Kryma i Severnogo Kavkaza* (*Ammonites du crétacé inférieur de Crimée et du Nord-Caucasien*).

15° Ia. Ia. Roginskiĭ, M. G. Levin. *Osnovy antropologii* (*Principes d'anthropologie*).

16° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Teorija i metody antropologitcheskoĭ standartizatsii primenitel'no k massovomou proizvodstvou izdeliĭ litchnogo pol'zovanija* (*Théorie et méthode de standardisation anthropologique, spécialement dans la production massive de produits de consommation*).

17° Id. Travaux des recherches scientifiques de l'Institut d'anthropologie. *Techik-Tach paleolititcheskiĭ tchelovek* (*L'homme paléolithique de Techik-Tach*).

18° Id. Faculté de géographie. *K. K. Flerov, B. A. Trofimov* i *N. M. Ianovskaja. Istorija fauny mlekopitaiouchtchikhv tchetvertitchnom periode* (*Histoire de la faune mammifère dans la période quaternaire*).

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Jules Baillaud*, décédé.

Le nombre des votants étant de 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M. André Lallemand	obtient............	59 suffrages
M. Daniel Chalonge	—	1 —

M. **André Lallemand**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MM. **Gaston Ramon** et **Clément Bressou** sont désignés pour représenter l'Académie aux cérémonies du deuxième centenaire de la fondation de l'**École nationale vétérinaire de Lyon**, les 26 et 27 mai 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES GAZ. — *Les états correspondants des gaz.* Note (*) de M. Jacques Duclaux.

Si l'on attribue à une condensation progressive, suivant la loi d'action de masses, l'écart que présente la compressibilité des gaz réels par rapport à celle du gaz parfait, les coefficients K_n que fait intervenir cette loi peuvent être déterminés par l'expérience. J'ai montré dans un travail précédent [1] que pour l'azote ils sont donnés par la relation

$$\log K_n = A + \frac{B}{\sqrt{n(n+1)}}. \tag{1}$$

Les paramètres A et B sont fonction de la température seule. Pour B la relation est

$$BT = 101,3. \tag{2}$$

L'étude de l'argon, par les mêmes méthodes, montre que les mêmes formules lui sont applicables avec la même précision, les valeurs des paramètres étant différentes. Pour ce gaz :

$$BT = 122,2. \tag{3}$$

Les états correspondants sont ceux dans lesquels les proportions relatives des divers agrégats sont les mêmes. Leur définition ne fait pas intervenir l'état critique. Dans ces états la valeur de B est la même. Ainsi pour l'azote et l'argon les températures seront correspondantes si leur rapport est celui des paramètres des formules (2) et (3), soit de 1 à 1,206.

Le rapport des températures critiques de ces deux gaz est de 1 à 1,199. Ce nombre ne diffère pas du précédent de plus de l'incertitude possible. Ainsi les températures critiques sont réellement correspondantes.

Ce fait est un aboutissement et non un point de départ, et doit être établi pour chaque couple de gaz en partant uniquement de données expérimentales.

D'après la relation connue de Walker, pour des corps soumis à des forces de cohésion de même nature, les températures correspondantes sont proportionnelles à la racine carrée du poids moléculaire (ou atomique). Cette relation est vérifiée ici car le rapport des racines carrées est 1,194. Ce résultat, joint à celui que vient de nous donner l'étude de la compressibilité, montre que les forces de cohésion (dites aussi *forces de Van der Waals*) sont exactement de même nature pour l'azote et l'argon et que la

loi de leur action ne dépend que du poids moléculaire ou atomique. Cette conclusion, imposée par l'expérience, semble difficilement conciliable avec les théories actuelles des forces de cohésion.

Si les mesures de la compressibilité ne comportaient pas d'erreurs, il suffirait de déterminer une seule isotherme d'un gaz, à une température quelconque, pour en déduire la valeur du paramètre B et, par l'intermédiaire de la relation (3), la température critique, par comparaison avec un autre gaz suivant la loi de correspondance. La nouvelle théorie rend donc remarquablement simple l'étude des gaz, qui perdent leur individualité au point qu'il semble possible de définir un *gaz réel parfait*. La théorie de Van der Waals ne permet aucun calcul exact de ce genre, car elle donne de l'état critique une représentation purement qualitative.

Pour les autres gaz les calculs sont moins avancés. Mais il est déjà possible d'indiquer que les relations (1) et (2) s'appliquent aussi à l'oxygène, et que les valeurs des paramètres sont très voisines de celles qui conviennent à l'argon. Ce rapprochement pouvait être attendu puisque les températures critiques sont aussi très voisines (— 122° et — 119°). Les valeurs exactes seront données plus tard avec celles du néon et de l'hélium.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 374.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de* $N_2O_4 + O$ *par action des vapeurs nitreuses sur le dichloro-9.10 anthracène et le chloro-9 phényl-10 anthracène. Structure des produits obtenus et du produit d'addition du peroxyde d'azote au dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Kha-Vang-Thang** et **Jean Rigaudy.**

Le dichloro-9.10 anthracène et le chloro-9 phényl-10 anthracène par réaction avec le peroxyde d'azote fixent en méso d'une manière exclusive les éléments de N_2O_5 et non pas de N_2O_4 comme on pouvait le supposer. D'après leurs spectres infrarouges et leurs réactions avec le méthanol, on doit admettre pour les produits d'addition, qui sont des corps peu stables, la structure nitronitrate. On confirme par ailleurs que le dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène fixe au contraire les éléments de N_2O_4 ainsi que l'avait annoncé Perronnet ([6]) et l'on montre que le produit formé est probablement un dérivé dinitré.

L'addition du peroxyde d'azote aux oléfines est une réaction complexe qui aboutit en général à des mélanges. D'après les récents travaux de Lévy et Scaife ([1]), N_2O_4 se fixerait sur la double liaison pour donner comme produits primaires, un dérivé dinitré stable et un nitronitrite instable, susceptible de s'oxyder dans le milieu réactionnel en nitronitrate ou d'être hydrolysé au cours du traitement ultérieur en nitroalcool.

$$\begin{array}{c} >C{=}C< \; + N_2O_4 \;\rightarrow\; >C(NO_2){-}C(NO_2)< \\ \downarrow \\ >C(OH){-}C(NO_2)< \;\leftarrow\; \left[>C(ONO){-}C(NO_2)< \right] \;\rightarrow\; >C(ONO_2){-}C(NO_2)< \end{array}$$

En série anthracénique, les Mémoires relativement anciens ([2]), ([3]) ne mentionnent le plus souvent que la formation d'un seul composé résultant d'une addition de $2NO_2$ et auquel les auteurs ont attribué la structure mésodinitrée. Toutefois, plus récemment, on a montré que la réaction des vapeurs nitreuses sur le diphényl-9.10 anthracène aboutit exclusivement à un composé instable, formé par addition de N_2O_5 ([4]).

Cette nouvelle observation justifiait une reprise de l'étude de la réaction avec divers anthracènes mésosubstitués et nous avons réexaminé tout d'abord le cas du dichloro-9.10 anthracène I*a*. Avec celui-ci, de Barry-Barnett ([3]) avait obtenu un composé relativement peu stable, se décomposant facilement en anthraquinone et auquel il avait assigné la structure symétrique, dinitro-9.10 dichloro-9.10 dihydro-9.10 anthracène, III, en se basant sur le résultat de la seule détermination analytique de l'azote

($C_{14}H_8Cl_2N_2O_4$, calculé %, N 8,3; trouvé %, N 8,0). Nous avons bien isolé en benzène à froid, avec un rendement de 82 %, un composé d'addition F_{inst} 245° (décomp.) [5]. Nous pensons qu'il s'agit du même produit que celui qu'a trouvé de Barry-Barnett, bien que ce dernier n'ait indiqué aucune constante physique, mais nous avons vérifié par une analyse plus complète qu'il résulte en fait de la fixation de N_2O_5 et non pas de N_2O_4 comme l'affirmait cet auteur. Sa formule est donc $C_{14}H_8Cl_2N_2O_5$ (calculé %, C 47,31; H 2,27; N 7,89; O 22,54; Cl 19,98; trouvé %, C 47,36; H 2,23; N 7,85; O 22,66; Cl 20,05). On peut remarquer en passant que le pourcentage d'azote trouvé par de Barry-Barnett, soit 8,0, correspondait mieux à la fixation de N_2O_5, qui donne 7,89 (écart : + 0,11), qu'à celle de N_2O_4, qui exige 8,3 (écart : — 0,3).

Nous avons ensuite étendu la réaction à un cas nouveau : celui du chloro-9 phényl-10 anthracène I*b*, dérivé récemment décrit par J. Perronnet [6]. Ce corps, en solution dans le benzène, réagit avec les vapeurs nitreuses provenant de la calcination de $(NO_3)_2Pb$, pour donner en rendement élevé (80 à 90 %) un composé unique qu'on purifie par lavage au mélange

éther-éther de pétrole. Ce produit d'addition, assez peu stable, F_{inst} 142° (décomp.), répond à la formule $C_{20}H_{13}ClN_2O_5$ (calculé %, C 60,66; H 3,31; N 7,07; O 20,15; Cl 8,95; trouvé %, C 60,70; H 3,39; N 7,08; O 20,01; Cl 8,90). Tout se passe donc là encore, comme si l'on avait eu fixation de N_2O_5.

La stabilité relativement faible des précédents produits d'addition nous a tout d'abord incités à rechercher dans la spectrographie infrarouge le moyen de reconnaître les fonctions qu'ils portent. Les spectres d'absorption présentent dans les deux cas plusieurs bandes intenses dont les positions sont indiquées au tableau I et qui, d'après les données fournies par un article détaillé de Brown [7] portées également sur le tableau I, peuvent être attribuées aux présences simultanées d'une fonction dérivé nitré $C—NO_2$ et d'une fonction nitrate d'alcoyle $C—ONO_2$. De plus, dans le cas du second produit d'addition pour lequel deux structures différentes, II *b* et VI, sont possibles, on peut présumer de l'exactitude de la structure II *b* d'après les positions des bandes dues à la fonction $C—NO_2$. Les valeurs trouvées : 6,36 et 7,50 μ s'accordent en effet avec celles du dérivé II *a* qui comporte obligatoirement le jumelage du chlore et de la fonction nitrée $Cl—C—NO_2$. A titre de comparaison, nous avons enregistré le spectre du nitrotriphénylméthane [préparé d'après Schlenk et coll. [8]] où le groupement NO_2 est jumelé avec le phényle de même que dans la structure VI; or les positions des bandes observées, 6,49 et 7,42 μ, diffèrent sensiblement de celles des bandes du corps étudié.

Nous avons pu ensuite réaliser sur les deux composés d'addition des transformations chimiques qui permettent de différencier les deux fonctions azotées présentes et viennent ainsi confirmer les structures II *a* et II *b*.

TABLEAU I.

Spectres pris sur les solides en suspension dans l'huile de vaseline avec un spectrophotomètre marque Perkin-Elmer, type Infracord 137.

Les positions des bandes d'absorption ont été données en microns pour permettre la comparaison directe avec les données de Brown [7].

Données [7].			Résultats trouvés.						
$C—NO_2$ (dans $Cl—C—NO_2$).	$C—ONO_2$ (en α de $C—NO_2$).	C—O—C.	II *a*.	II *b*.	IV.	VII.	V *a*.	$(C_6H_5)_3CNO_2$.	VI.
6,39	–	–	6,36	6,36	6,40	6,34	6,40	6,49	6,36
7,45	–	–	7,50	7,50	7,50	7,45 (ou 7,55)	7,50	7,42	6,49
–	–	–	–	–	–	–	–	–	7,50
–	6,10	–	6,08	6,10	–	–	–	–	–
–	7,70	–	7,76	7,75	–	–	–	–	–
–	7,91		7,91	7,90		–			–
–	–	8,7-9,4 (?)	–		9,25		9,30		–

Par une simple dissolution de II *a* dans le méthanol absolu suivie de l'élimination du solvant, en évitant tout échauffement, nous avons isolé (Rdt 82 %) un composé nouveau, F_{inst} 150° (décomp.), auquel on peut attribuer la structure d'un nitroacétal, IV, $C_{16}H_{14}ClNO_4$, d'après les résultats de son analyse centésimale (calculé %, C 60,16; H 4,41; N 4,38; Cl 11,09; trouvé %, C 60,34; H 4,25; N 4,26; Cl 11,10) et l'examen de son spectre infrarouge (*voir* tableau I).

Ce nitroacétal IV est un composé également très peu stable; de même que son générateur II *a*, il se décompose en donnant de l'anthraquinone par fusion ou par chauffage au reflux du chloroforme. Nous avons pu cependant obtenir un intermédiaire de cette décomposition en soumettant sa solution dans l'éther anhydre à un bref chauffage à 30-35°; il s'agit de la chloro-9 nitro-9 anthrone, VII, $C_{14}H_8ClNO_3$, F_{inst} 110° (décomp.), qui n'était pas connue et qui a été caractérisée également par l'analyse et la spectrographie infrarouge (calculé %, C 61,48; H 2,95; N 5,12; Cl 12,96; trouvé %, C 61,85; H 3,28; N 5,26; Cl 12,50; spectre infrarouge : *voir* tableau I).

Il n'est pas sans intérêt de rappeler à ce propos que de Barry-Barnett [9] avait isolé, après réaction du peroxyde d'azote sur le dibromo-9.10 anthracène, de la bromo-9 nitro-9 anthrone, correspondant à notre corps intermédiaire VII; on peut supposer que cette anthrone bromée résultait de la décomposition d'un composé d'addition dissymétrique instable, analogue à II *a*, par perte des éléments de $BrNO_2$.

Le composé II *b* s'hydrolyse en phényl-9 hydroxy-9 anthrone VIII *a* en solution dans du dioxanne étendu d'eau, lentement à la température ordinaire, plus rapidement si l'on chauffe. De même, par de brefs chauffages au reflux dans l'alcool méthylique ou l'acide acétique, il conduit respectivement à la phényl-9 méthoxy-9 anthrone VIII *b* et à la phényl-9 acétoxy-9 anthrone VIII *c* qu'on recueille pures avec des rendements élevés (96 et 80 %). Ces transformations tout en s'accordant avec la structure II *b* n'en fournissent pas une démonstration certaine. Celle-ci a pu être acquise en agitant le composé II *b* avec du méthanol absolu à température ordinaire et en présence de billes de verre [technique Dufraisse-Étienne [10]]; on obtient ainsi (Rdt 70 %) un nouveau composé, qui d'après son analyse centésimale et son spectre infrarouge, doit être considéré comme le nitroéther V*a*, $C_{21}H_{16}ClNO_3$, F_{inst} 165° (éther) (calculé %, C 68,91; H 4,42; N 3,84; O 13,15; Cl 9,71; trouvé %, C 68,80; H 4,30; N 3,65; O 13,20; Cl 9,80; spectre infrarouge : *voir* tableau I). L'alcool éthylique donne de même le nitroéther V*b*, $C_{22}H_{18}ClNO_3$, F_{inst} 143° puis 158° (ligroïne) (calculé %, C 69,60; H 4,78; N 3,69; Cl 9,33; trouvé %, C 69,6; H 4,8; N 3,67; Cl 9,6). Ces nitroéthers V sont plus stables que le composé II *b*; ils peuvent être recristallisés dans l'éther ou le cyclohexane; toutefois à la fusion ou par reflux dans les alcools, ils sont transformés en phénylalcoxyanthrones correspondantes, VIII.

Si les produits primaires d'addition sont trop peu stables pour qu'on puisse affirmer qu'il s'agit chaque fois d'un seul ou du mélange des deux stéréoisomères possibles, il semble bien qu'avec les nitroéthers V, on ait affaire à des espèces chimiques uniques, toutefois nous n'avons pas cherché pour l'instant à préciser leur configuration stéréochimique.

Les résultats qui précèdent nous paraissent établir, contrairement à ce qui découlait des travaux anciens, que la réaction des vapeurs nitreuses sur certains anthracènes mésodisubstitués peut se traduire par une fixation de N_2O_3 et non pas de N_2O_4 et aboutir à des nitronitrates plutôt qu'à des dérivés dinitrés. D'après ce qui a été rappelé pour les oléfines simples, cette réaction n'est pas particulière à la série anthracénique, mais ce qu'il faut remarquer, dans les deux cas étudiés ci-dessus de même que dans celui du diphénylanthracène sur lequel nous comptons revenir, c'est son exclusivité. Alors que les oléfines donnent des mélanges, ici, on n'isole plus qu'un seul produit : le nitronitrate. En dépit du caractère suroxygéné du composé final, la présence d'oxygène ne semble pas indispensable à la réaction car nous avons obtenu les mêmes résultats en opérant sous courant d'azote, contrairement à ce qu'avait observé Stevens avec le trans-stilbène ([11]). On peut alors envisager la formation dans un premier temps, par fixation de $2NO_2$, d'un nitronitrite susceptible, selon le mécanisme proposé par Gray ([12]), de se scinder en oxyde azotique. NO et radical nitroalcoxy qui fixerait un troisième NO_2 pour donner le nitronitrate final.

$$\mathrm{I} \xrightarrow{+2NO_2} \left[\begin{matrix} R & ONO \\ Cl & NO_2 \end{matrix}\right] \xrightarrow{-NO^\bullet} \left[\begin{matrix} R & O^\bullet \\ Cl & NO_2 \end{matrix}\right] \xrightarrow{+NO_2} \left[\begin{matrix} R & ONO_2 \\ Cl & NO_2 \end{matrix}\right]$$

Par sa structure le chloro-9 phényl-10 anthracène I *b* s'apparente au dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène X, or il a été récemment indiqué par Perronnet ([6]) que ce dernier composé, sous l'action des vapeurs nitreuses, additionnait N_2O_4, et non pas N_2O_3 comme le corps anthracénique, et qu'il donnait un produit assez stable, considéré comme étant un diester nitreux IX en raison de son hydrolyse en hydroxynaphtacénone. Cette différence des comportements était étonnante; nous avons par suite répété la réaction et nous avons pu confirmer par la détermination analytique de l'oxygène qu'il y avait bien eu addition de N_2O_4. Nous avons trouvé en effet 11,8 et 12,0 % d'oxygène pour un pourcentage théorique de 11,83, correspondant à $C_{30}H_{18}Cl_2N_2O_4$ alors qu'une addition de N_2O_3 aurait exigé 14,36 % d'oxygène. De plus, d'après le spectre infrarouge (*voir* tableau I) la structure mésodinitrée XI est très probable; elle est aussi moins inattendue que la structure de diester nitreux précédemment proposée, car on ne connaît pas d'exemple de formation de dinitrite avec les oléfines simples.

Cette dernière observation montre bien que la réaction des vapeurs nitreuses avec les acènes peut changer totalement d'orientation lorsqu'on modifie quelque peu les molécules. La prévision de nouveaux exemples de fixation exclusive des éléments de N_2O_3 demeure par suite difficile.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) N. Lévy et Ch. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093 et suiv.

(2) J. Meisenheimer et E. Connerade, *Ann. Chem.*, 330, 1904, p. 133.

(3) E. de Barry-Barnett, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2040.

(4) Ch. Dufraisse et J. Perronnet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2687.

(5) Tous les points de fusion instantanés ont été déterminés au bloc Maquenne.

(6) J. Perronnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2134.

(7) J. F. Brown Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341.

(8) L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co, London, 1re éd., 1954, p. 101.

(9) W. Schlenk, L. Mair et C. Bornhardt, *Ber.*, 44, 1911, p. 1171.

(10) Ch. Dufraisse et A. Étienne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], 14, 1947, p. 1042.

(11) T. E. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3593.

(12) P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1367.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Sur le pouvoir cancérogène des aldéhydes dérivés de l'anthanthrène, et des 3.4 : 8.9- et 3.4 : 9.10-dibenzopyrènes.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne**, **Nguyen P. Buu-Hoï**, **François Zajdela** et Mme **Denise Lavit-Lamy**.

Plusieurs aldéhydes dérivés de trois hydrocarbures aromatiques hexacycliques (l'anthanthrène, le 3.4 : 8.9-dibenzopyrène et le 3.4 : 9.10-dibenzopyrène) sont fortement sarcomogènes chez la Souris. Dans le cas de l'anthanthrène, ces aldéhydes ont même montré une activité supérieure à celle des dérivés méthylés correspondants.

Nous avons précédemment fait connaître ([1]) que l'introduction de groupements méthyles en position *méso*, dans la molécule de deux hydrocarbures hexacycliques très fortement cancérogènes, les 3.4 : 8.9- et 3.4 : 9.10-dibenzopyrènes, affaiblit cette activité au lieu de l'augmenter, comme le suggérerait la théorie électronique. D'après celle-ci, en effet, le pouvoir cancérogène serait une fonction croissante de la densité électronique dans les zones K; l'introduction de groupements méthyles sur des sommets anthracéniques voisins, ayant pour effet d'augmenter cette densité électronique, devrait donc accroître également le pouvoir cancérogène des molécules soumises à cette substitution. Une recherche analogue concernant les aldéhydes des deux mêmes hydrocarbures et de l'anthanthrène, hydrocarbure voisin, nous a fourni des résultats qui ne concordent pas non plus avec les prédictions de la dite théorie.

Les substances étudiées ont été synthétisées dans notre laboratoire de Chimie organique, selon une méthode précédemment décrite ([2]). Ce sont les six composés suivants :

a. dans la série de l'anthanthrène, le 6-formylanthanthrène (I) et le 6-formyl-12-méthylanthanthrène (II);

b. dans la série du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène, le 5-formyl-3.4 : 8.9-dibenzopyrène (III) et le 5-formyl-10-méthyl-3.4 : 8.9-dibenzopyrène (IV);

c. dans la série du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, le 5-formyl-3.4 : 9.10-dibenzopyrène (V) et le 5-formyl-8-méthyl-3.4 : 9.10-dibenzopyrène (VI).

(I)

(II)

CH_3

CHO (III)

CHO (IV)

CHO (V)

CHO CH_3 (VI)

Conditions et résultats expérimentaux. — Tous les animaux utilisés étaient des souris de la lignée XVII nc/Z, âgées de 4 à 7 mois au début de l'expérience. Ils reçurent, dans les conditions habituelles, sous la peau du flanc droit, à un mois d'intervalle chacune, trois injections de 0,6 mg de la substance, dans 2/10e de centimètre cube d'huile d'olive neutralisée et stérilisée. Le petit nombre d'animaux employés dans certaines expériences, en particulier dans le cas du corps (V), a eu pour cause la trop faible quantité synthétisée.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Substance injectée.	Nombre d'animaux.		Survies maximales.	Nombre de sarcomes.	Latence moyenne en jours.	Index sarcome.
6-formylanthanthrène	40	24 ♂	394 (*)	6	208	18
		16 ♀	331 (**)	2		
6-formyl-12-méthylanthanthrène	16	8 ♂	426	0	212	15 (***)
		8 ♀	284	4		
5-formyl-3.4 : 8.9-DBP	46	30 ♂	231	7	134	32
		16 ♀	402	8		
5-formyl-10-méthyl-3.4:8.9-DBP	30	7 ♂	482	0	350	4
		23 ♀	526	2		
5-formyl-3.4 : 9.10-DBP	7	♂	212	6	118	74
5-formyl-8-méthyl-3.4 : 9-10-DBP	14	7 ♂	502	1	336	8
		7 ♀	478	1		

(*) 2 survivants depuis plus de 400 jours.
(**) 4 survivants depuis plus de 350 jours.
(***) Index des seules femelles = 35.

Discussion. — 1° Alors que l'anthanthrène est totalement inactif, l'introduction d'un groupement aldéhyde en position 6 conduit à un composé doué d'une activité sarcomogène incontestable, supérieure à

celle du composé méthylé correspondant, le 6-méthylanthanthrène. Le 6-formyl-12-méthylanthanthrène s'est montré, lui-aussi, très actif; mais, circonstance curieuse, ce pouvoir ne s'est exercé que chez des femelles. Étant donné que le groupement aldéhyde est électronégatif, c'est-à-dire qu'il appauvrit les zones K en électrons π, l'activité cancérogène des deux aldéhydes de l'anthanthrène n'est pas en accord avec ce que la théorie électronique aurait pu laisser prévoir; du moins avant que H. Schmidt (3) et Chalvet et coll. (4), (5), en introduisant de nouveaux paramètres, aient permis une interprétation valable pour ce type d'hydrocarbures.

2° Dans la série du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène, on constate un désaccord analogue entre la théorie et l'expérience : le dérivé 5-formylé est au moins aussi sarcomogène que le dérivé 5-méthylé; quant au 5-formyl-8-méthylé, il est légèrement actif, alors que le dérivé 5.8-diméthylé s'était révélé inactif dans nos expériences antérieures.

3° Enfin, dans la série du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, on constate également que le dérivé 5-formylé est très sarcomogène, alors que cette activité biologique ne se retrouve plus chez le dérivé 5-formyl-8-méthylé qu'à un faible degré.

Conclusions. — De ces expériences il résulte que, dans le cas des trois hydrocarbures étudiés, certains de leurs dérivés à fonction aldéhyde peuvent posséder une forte activité sarcomogène, bien que la présence d'un radical —CHO entraîne une diminution de la densité électronique dans les zones mésophénanthréniques; et d'autre part, que la mésosubstitution augmente l'activité cancérogène dans le groupe de l'anthanthrène, et la fait diminuer dans le groupe des deux dibenzopyrènes examinés (que le substituant soit un radical aldéhyde ou un radical méthyle).

Ces résultats quelque peu inattendus incitent à rechercher de façon plus systématique le pouvoir cancérogène chez des substances dans la molécule desquelles la présence de fonctions chimiques, considérées comme devant être inactives, avait pu faire négliger de telles études.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

(2) N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1194; 76, 1957, p. 200 et 321.

(3) H. Schmidt, *Chem. Ztg.*, 81, 1957, p. 603.

(4) O. Chalvet, R. Daudel et C. Moser, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1033.

(5) O. Chalvet et C. Moser, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1825.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Caractérisation variationnelle d'une somme de valeurs propres consécutives; généralisation d'inégalités de Pólya-Schiffer et de Weyl.* Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

$\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \leq \ldots$ étant les valeurs propres d'un système vibrant, une propriété extrémale de $\sum_1^n \lambda_i$ et de $\sum_1^n \lambda_i^{-1}$, suggérée par un travail de Pólya-Schiffer [1], est établie et généralisée à $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$: d'une part dans le sens de Poincaré, d'autre part dans le sens du « Max-Min » de Courant-Weyl. On établit des inégalités qui se ramènent à celles de Pólya-Schiffer [1] pour $k = 0$ et à celles de Weyl [2] pour $n = 1$.

1. Définition de la « trace de Rayleigh » $\mathrm{TR}[L_n]$ d'un espace linéaire L_n et de sa « trace inverse » $\mathrm{TRinv}[L_n]$. — Nous considérons deux formes quadratiques définies positives $A(v, v)$ et $B(v, v)$ [3] dans un espace vectoriel ou fonctionnel; le quotient de Rayleigh sera $R[v] = A(v, v)/B(v, v)$. On supposera que le début du spectre soit discret.

Étant donné un sous-espace linéaire à n dimensions L_n, choisissons-y n vecteurs $v_1, v_2, \ldots, v_n$ orthogonaux deux à deux *dans la métrique* B : $B(v_i, v_j) = 0$ si $i \neq j$; nous définissons

$$\mathrm{TR}[L_n] = R[v_1] + R[v_2] + \ldots + R[v_n]. \tag{1}$$

C'est la trace de la matrice induite par A *dans* L_n *muni de la métrique* B : la définition est indépendante du choix de $v_1, \ldots, v_n$.

Choisissons dans L_n n vecteurs $w_1, \ldots, w_n$ orthogonaux deux à deux *dans la métrique* A : $A(w_i, w_j) = 0$ si $i \neq j$; nous définissons

$$\mathrm{TRinv}[L_n] = \frac{1}{R[w_1]} + \frac{1}{R[w_2]} + \ldots + \frac{1}{R[w_n]}. \tag{2}$$

C'est la trace de la matrice induite par B *dans* L_n *muni de la métrique* A : définition indépendante du choix de $w_1, \ldots, w_n$.

2. Caractérisation variationnelle de $\sum_1^n \lambda_i$ et de $\sum_1^n \lambda_i^{-1}$. — Nous partons de la définition récurrente des valeurs propres $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \leq \ldots$ et des vecteurs propres correspondants $u_1, u_2, u_3, \ldots$:

$$\lambda_1 = \mathrm{Min}_v R[v] = R[u_1]; \qquad \lambda_2 = \mathrm{Min}_{B(u_1, v)=0} R[v] = R[u_2]; \qquad \ldots.$$

Quel que soit l'entier $n \geq 1$,

(3) $$\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n} \mathrm{TR}[L_n].$$

En effet, il existe dans tout L_n :
un vecteur v_n B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{n-1}$, donc $R[v_n] \geq \lambda_n$;
un vecteur v_{n-1} B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{n-2}$ et à v_n, donc $R[v_{n-1}] \geq \lambda_{n-1}$;
. . . .
un vecteur v_1 B-orthogonal à $v_n, v_{n-1}, \ldots, v_2$, et $R[v_1] \geq \lambda_1$.

En sommant : $\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n \leq \mathrm{TR}[L_n]$. D'autre part,

$$\mathrm{TR}[L(u_1, u_2, \ldots, u_n)] = \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n,$$

d'où (3). De même

(4) $$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \ldots + \frac{1}{\lambda_n} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

3. Caractérisation récurrente de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$:

(5) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n \text{ B-orthogonal à } L(u_1, \ldots u_k)} \mathrm{TR}[L_n].$$

En effet : Dans tout *tel* L_n, il existe un vecteur v_{k+n} B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{k+n-1}$, donc $R[v_{k+n}] \geq \lambda_{k+n}$; etc.

(6) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n \text{ A-orthogonal à } L(u_1, \ldots, u_k)} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

4. Caractérisations directes de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$. — 4.1. Propriété extrémale « *de style Poincaré* » :

(7) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_{k+n}} \mathrm{max}_{\text{choix de } L_n \subset L_{k+n}} \mathrm{TR}[L_n];$$

(8) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_{k+n}} \mathrm{min}_{\text{choix de } L_n \subset L_{k+n}} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

4.2. Propriété extrémale « *de style Courant-Weyl* » :

(9) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_k} \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n \text{ B-orthogonal à } L_k} \mathrm{TR}[L_n];$$

(10) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_k} \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n \text{ A-orthogonal à } L_k} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

5. Inégalités généralisant a la fois celles de Pólya-Schiffer [1] : et celles de Weyl [2]. — 5.1. *Equation du type de Schrödinger* : $\Delta u + [\lambda - W(x, y, z)]\, u = 0$ avec certaines conditions fixes aux limites;

$$R^{(W)}[v] = \frac{D(v) + \iiint W v^2 \, d\tau}{\iiint v^2 \, d\tau},$$

où $d\tau$ est l'élément de volume et $D(v)$ l'intégrale de Dirichlet.

$$(11) \qquad \sum_{i=1}^{n} \left(\lambda_{k_1+i}^{(W_1)} + \lambda_{k_2+i}^{(W_2)} - 2\lambda_{k_1+k_2+i}^{[(W_1+W_2)/2]}\right) \leq 0 \qquad (k_1 \geq 0,\ k_2 \geq 0,\ n \geq 1).$$

Démonstration. — Appelons $\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{u}_3, \ldots$ les fonctions propres pour $\tilde{W}(x, y, z) = (W_1 + W_2)/2$; dans $L(\tilde{u}_1, \ldots, \tilde{u}_{k_1+k_2+n})$, il existe un L_n orthogonal à la fois à $L(u_1^{(W_1)}, \ldots, u_{k_1}^{(W_1)})$ et à $L(u_1^{(W_2)}, \ldots, u_{k_2}^{(W_2)})$; d'où, en vertu du paragraphe 3,

$$\sum_{k_1+1}^{k_1+n} \lambda_i^{(W_1)} + \sum_{k_2+1}^{k_2+n} \lambda_i^{(W_2)} \leq TR^{(W_1)}[L_n] + TR^{(W_2)}[L_n] = 2\,TR^{(\tilde{W})}[L_n] \leq 2 \sum_{k_1+k_2+1}^{k_1+k_2+n} \lambda_i^{(\tilde{W})}.$$

Pour $k_1 = k_2 = 0$, nous avons une inégalité de convexité du type de Pólya-Schiffer [1]; pour $n = 1$, nous avons une inégalité du type de Weyl [2].

5.2. *Système vibrant inhomogène* : $\mathfrak{L}[u] - \lambda\rho(x, y, \ldots)u = 0$ avec certaines conditions fixes sur le contour, et la densité de masse $\rho \geq 0$. (Ici $\mathfrak{L}$ est un opérateur différentiel linéaire self-adjoint). Le quotient de Rayleigh est $R^{(\rho)}[v] = \int v\mathfrak{L}[v]\, d\tau \Big/ \int \rho v^2\, d\tau$.

$$(12) \qquad \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{\lambda_{k_1+i}^{(\rho_1)}} + \frac{1}{\lambda_{k_2+i}^{(\rho_2)}} + \ldots + \frac{1}{\lambda_{k_N+i}^{(\rho_N)}} - \frac{1}{\lambda_{k_1+k_2+\ldots+k_N+i}^{(\rho_1+\rho_2+\ldots+\rho_N)}}\right) \geq 0.$$

Pour $N = 2$ et $k_1 = k_2 = 0$, on a une inégalité de convexité du type de Pólya-Schiffer [1]; pour $n = 1$, on a une inégalité du type de Weyl [2]. Si $k_1 = k_2 = \ldots = k_N = 0$ et $n = \infty$, on a l'égalité; nous y reviendrons.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) G. Pólya et M. Schiffer, *J. Anal. Math.*, 3 (2e partie), 1953-1954, p. 245-345, notamment p. 286-290.

(2) H. Weyl, *Math. Ann.*, 71, 1912, p. 441-479, notamment p. 445; *voir* aussi J. Hersch, *Propriétés de convexité du type de Weyl pour des problèmes de vibration et d'équilibre*, à paraître dans *Z. A. M. P.*

(3) Nous supposons toujours B définie positive; les relations (1), (3), (5), (7), (9), (11) restent valables si A, bien qu'indéfinie, n'a qu'un nombre fini de valeurs propres négatives.

(*Institut Battelle, Genève* et *École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur une classe étendue d'équations fonctionnelles.* (*) Note de MM. **Dragoslav S. Mitrinovic** et **Dragomir Djoković**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Résolution d'une équation fonctionnelle dont un cas particulier a retenu l'attention de MM. Kurepa et Erdös.

Notations. — 1° Par $f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1})$ est désignée une fonction réelle des variables réelles $t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}$.

2°
$$\begin{aligned} &S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}, t_n} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) \\ &\quad = (-1)^{n-1} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) - f(t_2, t_3, \ldots, t_n) \\ &\quad + \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{k+1} f(t_1, t_2, \ldots, t_k + t_{k+1}, \ldots, t_{n-1}, t_n). \end{aligned}$$

Théorème 1. — *On a*

$$S_n^{t_1, t_2, \ldots, t_{n+1}} S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_n} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) = 0.$$

Théorème 2. — *L'équation fonctionnelle*

$$S_n^{x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}} f(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 \qquad (n = 2, 3, 4, \ldots) \tag{1}$$

a comme solutions toutes les fonctions

$$f(t_1, t_2, \ldots, t_n) = S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_n} F(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}), \tag{2}$$

où F *désigne une fonction quelconque des variables mises en évidence.*

Théorème 3. — *Dans l'ensemble de toutes les fonctions dérivables, la solution* (2) *de l'équation* (1) *est la solution générale.*

Théorème 4. — *Si* $x_k \in E$, *où* E *est un ensemble muni d'une opération interne* $\circ$ *qui est associative, et si les valeurs des fonctions qu'on y considère appartiennent à un groupe abélien additif, la solution de l'équation fonctionnelle*

$$\begin{aligned} &(-1)^n f(x_1, x_2, \ldots, x_n) - f(x_2, x_3, \ldots, x_{n+1}) \\ &\quad + \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k+1} f(x_1, x_2, \ldots, x_k \circ x_{k+1}, \ldots, x_{n+1}) = 0 \end{aligned}$$

admet la forme suivante :

$$\begin{aligned} f(t_1, t_2, \ldots, t_n) = {} & (-1)^{n-1} F(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) - F(t_2, t_3, \ldots, t_n) \\ & + \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{k+1} F(t_1, t_2, \ldots, t_k \circ t_{k+1}, \ldots, t_n), \end{aligned}$$

où F *est une fonction arbitraire des arguments indiqués.*

Dans une étude qui paraîtra ailleurs les théorèmes 1-4 seront démontrés et, en outre, on indiquera d'autres équations fonctionnelles se rattachant à l'équation (1).

Cas particuliers. — Si $n = 2, 3, 4$, on a respectivement

$$(3)\quad S_2^{x_1, x_2, x_3} f(x_1, x_2) \equiv f(x_1, x_2) - f(x_2, x_3) + f(x_1 + x_2, x_3) - f(x_1, x_2 + x_3) = 0,$$

$$(4)\quad S_3^{x_1, x_2, x_3, x_4} f(x_1, x_2, x_3) \equiv - f(x_1, x_2, x_3) - f(x_2, x_3, x_4) + f(x_1 + x_2, x_3, x_4) - f(x_1, x_2 + x_3, x_4) + f(x_1, x_2, x_3 + x_4) = 0,$$

$$(5)\quad S_4^{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5} f(x_1, x_2, x_3, x_4) \equiv f(x_1, x_2, x_3, x_4) - f(x_2, x_3, x_4, x_5) + f(x_1 + x_2, x_3, x_4, x_5) - f(x_1, x_2 + x_3, x_4, x_5) + f(x_1, x_2, x_3 + x_4, x_5) - f(x_1, x_2, x_3, x_4 + x_5) = 0.$$

Les solutions des équations (3), (4), (5) sont respectivement :

$$f(t_1, t_2) \equiv S_1^{t_1, t_2} F(t_1) = F(t_1 + t_2) - F(t_1) - F(t_2),$$

$$f(t_1, t_2, t_3) \equiv S_2^{t_1, t_2, t_3} F(t_1, t_2) = F(t_1, t_2) - F(t_2, t_3) + F(t_1 + t_2, t_3) - F(t_1, t_2 + t_3),$$

$$f(t_1, t_2, t_3, t_4) \equiv S_3^{t_1, t_2, t_3, t_4} F(t_1, t_2, t_3) = - F(t_1, t_2, t_3) - F(t_2, t_3, t_4) + F(t_1 + t_2, t_3, t_4) - F(t_1, t_2 + t_3, t_4) + F(t_1, t_2, t_3 + t_4).$$

Les équations (3), (4), (5), résolues par S. Kurepa [1] et J. Erdös [2], sont des cas particuliers de l'équation (1).

(*) Séance du 13 mars 1961.

[1] S. Kurepa, *Glasnik matematičko-fizički i astronomski*; serija II, 11, 1956, p. 3-5.

[2] J. Erdös, *Glasnik matematičko-fizički i astronomski*, serija II, 14, 1959, p. 3-5.

(*Département mathématique, Faculté d'Électrotechnique, Belgrade, Yougoslavie.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Intégration numérique par les méthodes de Runge Kutta des équations intégrales et intégrodifférentielles du type Volterra. Cas général.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous nous intéressons aux équations du type Volterra de seconde espèce de la forme très générale suivante :

équation intégrale :

$$\varphi(x)=\mathrm{F}\left[x, \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}[x, s, \varphi(s)]\, ds\right],$$

où $\mathrm{F}[x, y]$, $\mathrm{G}(x, s, t)$ sont des fonctions régulières;

équation intégrodifférentielle :

$$\varphi^{(p)}(x)=\mathrm{F}\left[x, \varphi(x), \varphi'(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}[x, s, \varphi(s), \varphi'(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]\, ds\right],$$

$\varphi^{(p-k)}(x)$ étant connu en x_0 pour $k=1, 2, \ldots, p$;
$\mathrm{F}[x, y_1, y_2, \ldots, y_p, z]$ et $\mathrm{G}[x, s, t_1, t_2, \ldots, t_{p+1}]$ étant des fonctions régulières.

Les méthodes exposées dans deux précédentes Notes ([1]), ([2]) pour le traitement numérique des équations particulières obtenues en prenant, pour l'équation intégrale $\mathrm{F}[x, y]=f(x)+y$, pour l'équation intégrodifférentielle $\mathrm{F}[x, y_1, y_2, \ldots, y_p, z]=\mathrm{F}_1[x, y_1, \ldots, y_p]+z$ sont applicables au cas général et les résultats mentionnés s'étendent sans restriction.

Les formules à pas séparés de Runge Kutta sont les suivantes :

Équations intégrales. — Nous prenons :

Pour $\alpha=0$, si $r\geq 1$:

$$\varphi_0(x_r)=\varphi_q(x_{r-1});$$

si $r=0$:

$$\varphi_0(x_0)=\mathrm{F}[x_0, 0].$$

Pour $\alpha=1, 2, \ldots, q$:

$$\varphi_\alpha(x_r)=\mathrm{F}\left[x_r+\theta_\alpha h, \psi(x_r+\theta_\alpha h, x_r)+h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{A}_{\alpha\beta}\mathrm{G}[x_r+\theta_\alpha h, x_r+\theta_\beta h, \varphi_\beta(x_r)]\right],$$

où

$$\psi(x, x_r)=h\sum_{j=0}^{r-1}\sum_{\beta=0}^{q-1} \mathrm{A}_{q\beta}\mathrm{G}[x, x_j+\theta_\beta h, \varphi_\beta(x_j)] \quad \text{si} \quad r\geq 1,$$

$$\psi(x, x_0)=0 \quad \text{si} \quad r=0;$$

$\varphi_q(x_r)$ est une approximation d'ordre q de $\varphi(x_{r+1})$ au sens de Runge Kutta.

Pour q donné, les θ_α et $\mathrm{A}_{\alpha\beta}$ sont les mêmes que ceux de la précédente Note ([1]) et les mêmes systèmes d'équations conduisent pour ces coefficients aux mêmes valeurs numériques.

Équations intégrodifférentielles. — Nous posons :

Pour $\alpha=0$, si $r\geq 1$ et $0\leq k\leq p$:

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_r)=\varphi_q^{(p-k)}(x_{r-1});$$

si $r = 0$ et $1 \leq k \leq p$:

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_0) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{-1}) = \varphi^{(p-k)}(x_0) \quad \text{donné};$$

si $r = 0$ et $k = 0$:

$$\varphi_0^{(p)}(x_0) = F[x_0, \varphi(x_0), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x_0), 0].$$

Pour $\alpha = 1, 2, \ldots, q$; si $k = 0$:

$$\varphi_\alpha^{(p)}(x_r) = F\Big[x_r + \theta_\alpha h, \varphi_\alpha(x_r), \ldots, \varphi_\alpha^{(p-1)}(x_r), \psi(x_r + \theta_\alpha h, x_r) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\, G[x_r + \theta_\alpha h, x_r + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_r), \ldots, \varphi_\beta^{(p-1)}(x_r), \varphi_\beta^{(p)}(x_r)]\Big];$$

si $1 \leq k \leq p$:

$$\varphi_\alpha^{(p-k)}(x_r) = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{h^j \theta_\alpha^j}{j!} \varphi_q^{(p-k+j)}(x_{r-1}) + \frac{h^k}{k!} \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} H_{\alpha\beta}^{(k)} \varphi_\beta^{(p)}(x_r),$$

avec

$$\psi(x, x_r) = h\sum_{i=0}^{r-1}\sum_{\beta=0}^{q-1} A_{q\beta}\, G[x, x_i + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_i), \ldots, \varphi_\beta^{(p)}(x_i)] \qquad \text{si} \quad r \geq 1;$$

$$\psi(x, x_0) = 0 \qquad \text{si} \quad r = 0.$$

Pour un q donné, θ_α, $A_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(k)}$ sont les mêmes que ceux de la précédente Note [2] ($H_{\alpha\beta}^{(1)} = A_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(2)} = B_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(3)} = C_{\alpha\beta}$) et les mêmes systèmes d'équations conduisent pour ces coefficients aux mêmes valeurs numériques.

Au sens de Runge Kutta, $\varphi_q^{(p)}(x_r)$, $\varphi_q^{(p-1)}(x_r)$ sont des approximations d'ordre q de $\varphi^{(p)}(x_r + h)$, $\varphi^{(p-1)}(x_r + h)$ respectivement, $\varphi_q^{(p-k)}(x_r)$ étant une approximation d'ordre $\leq q + k - 1$ de $\varphi^{(p+k)}(x_r + h)$ $(2 \leq k \leq p)$.

Par rapport aux précédentes Notes on a précisé q' en choisissant $q' = q - 1$, ce qui conduit à prendre $B_\beta = A_{q\beta}$.

Remarque. — La méthode précédente s'étend aux équations intégro-différentielles de la forme

$$\varphi^{(p)}(x) = F\Big[x, \varphi(x), \varphi'(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), \int_{x_0}^{x} G_1[x, \varphi(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]\, ds\Big].$$

Les formules d'intégration se déduisent formellement des précédentes en posant

$$G[x, s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)] = G_1[x, \varphi(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]$$

et en prenant pour $x = x_r + \theta_\alpha h$:

$$\varphi^{(p-j)}(x_r + \theta_\alpha h) = \varphi_\alpha^{(p-j)}(x_r) \qquad (j = 1, 2, \ldots, p).$$

(*) Séance du 6 mars 1961.

[1] P. POUZET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3101.

[2] *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3269.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Extension de la méthode de Jacobi à la réduction d'une matrice non symétrique. Détermination des parties réelles des valeurs propres.* Note de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous effectuons sur une matrice réelle une suite de transformations généralisant les rotations de Jacobi. Nous obtenons ainsi une matrice arbitrairement voisine d'une autre, qui répond à des conditions particulières et sur laquelle les parties réelles des valeurs propres sont en évidence.

1. Nous dirons qu'une matrice réelle $L = (l_{ij})$ est *quasi antidiagonale* si elle vérifie les conditions suivantes :

(1) $$l_{ij} + l_{ji} = 0 \qquad (i \neq j),$$

(2) $$(l_{jj} - l_{ii})(l_{ji} - l_{ij}) = 0 \qquad (i, j \text{ quelconques}).$$

Les éléments l_{ii} représentent les parties réelles des valeurs propres. La matrice se « décompose » en matrices élémentaires pour chacune desquelles les l_{ii} sont égaux entre eux.

Partant d'une matrice réelle quelconque A d'ordre n, au moyen d'une suite de transformations, la matrice obtenue peut être rendue arbitrairement voisine d'une matrice quasi antidiagonale. Indiquons la forme de ces transformations : étant donnés deux entiers $p, q \leqq n$ et deux nombres réels α, Δ, considérons la matrice $M(p, q, \alpha, \Delta) = (m_{ii})$ définie par

$$m_{ij} = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq j \quad (i \text{ et } j \neq p, q),$$
$$m_{ii} = 1 \quad \text{pour} \quad i \neq p, q,$$
$$m_{pp} = \cos(\alpha - \Delta), \qquad m_{pq} = \sin(\alpha - \Delta),$$
$$m_{qp} = -\sin(\alpha + \Delta), \qquad m_{qq} = \cos(\alpha + \Delta).$$

Désignons par $B' = (b'_{ij})$ la « transformée » de B par M, à savoir

(3) $$B' = M^{-1}(p, q, \alpha, \Delta).B.M(p, q, \alpha, \Delta),$$

qui existe pourvu que $|M(p, q, \alpha, \Delta)| = \cos 2\Delta \neq 0$.

D'autre part, à toute matrice $C = (c_{ij})$ d'ordre n, associons les sommes

$$\sigma(C) = \sum_{i<j} (c_{ij} - c_{ji})^2, \qquad s(C) = \sum_{i<j} (c_{ij} + c_{ji})^2.$$

B, p, q étant donnés, on constate que $\sigma(B')$ ne dépend pas de α. Pour que cette somme soit minimale, Δ doit vérifier une équation du quatrième degré en $x = \sin 2\Delta$. Le minimum est toujours atteint pour une racine $x_m(p, q, B)$ et est au plus égal à $\sigma(B)$. Si au contraire B, Δ, p, q sont donnés, $s(B')$ est minimale lorsque α vérifie l'équation

(4) $$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{b_{pq} + b_{qp}}{b_{qq} - b_{pp} + x(b_{pq} - b_{qp})}.$$

Pour effectuer les itérations, p et q seront choisis comme il est indiqué plus loin; si B est la matrice qu'on transforme, on prendra $x = x_\mu = \sin 2\Delta_\mu$ du signe de x_m, avec $|x_\mu| = \min\left(\sqrt{3/2}, x_m(p, q, B)\right)$; $\alpha = \alpha_\mu$ sera donné par (4) avec $x = x_\mu$. Nous écrirons

$$M(p, q, \alpha_\mu, \Delta_\mu) = M(p, q, B),$$

et nous poserons

$$B'(p, q) = M^{-1}(p, q, B).B.M(p, q, B).$$

2. Précisons les choix de p_ρ, q_ρ, valeurs de p, q pour la $\rho^{\text{ième}}$ transformation.

Étant donnée une matrice quelconque $C = (c_{ij})$ d'ordre n, désignons par S(C) la norme euclidienne de C, et posons

$$u_{ij}(C) = (c_{jj} - c_{ii})(c_{ij} - c_{ji}), \qquad v_{ij}(C) = u_{ij}(C) + \sum_{k \neq i, j} (c_{ik} c_{jk} - c_{ki} c_{kj}).$$

Entre les couples (i, j) tels que $i \neq j$, $i \leq n$, $j \leq n$, établissons une fois pour toutes un ordre cyclique quelconque $\mathcal{C}$.

La transformation $M(p_{\rho-1}, q_{\rho-1}, A^{\rho-1})$ ayant donné une matrice $A^\rho = (a_{ij}^\rho)$, considérons les inégalités

$$(5) \qquad |v_{ij}(A^\rho)| \leq k_1 \varepsilon^2, \qquad (a_{ij}^\rho + a_{ji}^\rho)^2 \leq k_2 \varepsilon^2,$$

où k_1 et k_2 sont des constantes, et ε un nombre positif.

Nous prendrons pour (p_ρ, q_ρ) le premier couple d'indices (i, j) (s'il existe) qui suit (p_ρ, q_ρ) dans l'ordre cyclique $\mathcal{C}$ pour lequel l'une au moins des deux inégalités (5) n'est pas vérifiée. S'il n'existe pas, nous arrêtons le processus d'itération, Dans ces conditions, nous démontrons le

Théorème. — *Les inégalités*

$$(a_{ij}^\rho + a_{ji}^\rho)^2 < \varepsilon, \qquad |(a_{ji}^\rho - a_{ii}^\rho)(a_{ji}^\rho - a_{ij}^\rho)| < \varepsilon, \qquad (i, j \leq n),$$

sont vérifiées, soit avant l'arrêt du processus, soit à partir de $\rho > k/\varepsilon^7$, k ne dépendant que de A.

3. Notons qu'il existe au moins une suite extraite de la suite A^ρ qui est convergente, les a_{ij}^ρ étant bornés. Chacune des matrices-limites ainsi obtenues est alors *quasi antidiagonale*, les égalités (1) et (2) étant vérifiées. Mais cette matrice limite n'a pas toujours les mêmes diviseurs élémentaires que les matrices de la suite.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons une démonstration du théorème ci-dessus, ainsi qu'un procédé itératif qui nous paraît devoir conduire aux parties imaginaires des valeurs propres. Nous donnerons également des précisions sur l'application pratique de la méthode, qui semble converger beaucoup plus rapidement qu'il ne résulterait du théorème ci-dessus.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions presque périodiques des classes* B_p *de Besicovitch.* Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les propriétés ergodiques du tore de dimension n et le théorème de Birkhoff pour un flux sur un tore de dimension dénombrable entraînent la convergence faible ($T \to \infty$) des répartitions sur (o, T) des valeurs de $f \in B_p$, et des théorèmes d'existence (à partir de séries de Fourier) et de classement (par rapport à la répartition limite) de telles fonctions.

1. Rappelons les propriétés connues que nous utilisons :

Définition : $f \in B_p$ s'il existe des polynomes trigonométriques $\sigma_N(t)$, tels que

$$\|f - \sigma_N\|_p \xrightarrow[N \to \infty]{} 0, \tag{1}$$

avec

$$[\|g\|_p]^p = \overline{\lim_{T \to \infty}} \frac{1}{T} \int_0^T |g(t)|^p \, dt \qquad (p \geq 1). \tag{2}$$

On montre très facilement qu'à toute f de B_p est associée une série de Fourier :

$$\sum_1^{\infty} \alpha_k e^{i\xi_k t}. \tag{3}$$

De la suite des nombres réels ξ_k on peut extraire une base : les ξ d'indices $i \in I$ sont linéairement indépendants, tandis que les autres, ξ_j, $j \notin I$, s'expriment linéairement en fonction des ξ_i, $i < j$:

$$\xi_j = \sum_{i<j} r_i^{(j)} \xi_i \qquad (r_i^{(j)} \text{ rationnels}). \tag{4}$$

La base (ensemble des ξ_i) est dite entière si tous les $r_k^{(j)}$ sont entiers; nous dirons les ξ_k indépendants s'il n'y a aucun ξ_j.

Un deuxième point fondamental, et moins facile, est qu'on peut choisir des σ_N dont les exposants sont des ξ de (3) [alors qu'*a priori* (1) implique que les ξ de (3) sont des exposants communs à tous les σ_N sauf un nombre fini, variable avec ξ, d'entre eux]. On peut donc écrire

$$\sigma_N(t) = \sum_{\text{finie}} d_k^N \alpha_k e^{i\xi_k t}. \tag{5}$$

L'expression détaillée des $\sigma_N(t)$ comme polynomes de Bochner-Fejer ne dépendant en quelque sorte que des ξ (c'est-à-dire d_k^N indépendant des α) est intéressante mais non nécessaire.

2. Soit $\mathfrak{T}$ le tore produit cartésien des intervalles $0 \leq x_i < 2\pi$, $i \in I$, ν la mesure uniforme sur $\mathfrak{T}$: si les X_i, $i \in I$, sont des variables aléatoires indépendantes uniformément réparties sur $[0, 2\pi]$, $\mathfrak{T}$ est l'espace de représentation de la suite de ces variables. P est le point de coordonnées x_i, P_n sa projection sur le tore $\mathfrak{T}_n$ de dimension finie (coordonnées x_i, $i \leq n$). Les formules

$$(6) \qquad x_i \equiv x_i^{(0)} + \xi_i t \pmod{2\pi}$$

définissent un flux, faiblement mesurable et invariant la mesure, sur $\mathfrak{T}$ ou sur chaque $\mathfrak{T}_n$: $P_0 \to P_{0,t}$; pour $P_0 = 0$, nous écrivons $0 \to P_t$. Sur $\mathfrak{T}$ sont définies les variables X_j, $j \notin I$ [*cf.* (4)] et Z_N [*cf.* (5)];

$$(7) \qquad X_j \equiv \sum_{i<j} r_i^{(j)} X_i \pmod{2\pi},$$

$$(8) \qquad Z_N = \sum d_k^{(N)} \alpha_k e^{iX_k}, \qquad \sigma_N(t) = Z_t(P_N).$$

Z_N est en fait définie sur $\mathfrak{T}_n$, c'est-à-dire ne dépend que des X_i, $i \leq n$ [(5) fait intervenir un nombre fini des ξ_j dépendants des ξ_i, $i \leq n$], n augmente avec N.

Désignons par μ_T, $\mu_{N,T}$ les répartitions ou mesures dans le plan complexe Π définies par les applications $f(t)$ et $\sigma_N(t)$ de $[0, T]$ dans Π (avec la mesure relative uniforme sur $[0, T]$), par μ_N la répartition de la variable Z_N, par Σ_T, Σ_N les supports (fermés) correspondants des μ_T, μ_N dans Π.

A. Les propriétés ergodiques de $\mathfrak{T}_n$ entraînent :

1° Z_n converge, sur $(\mathfrak{T}, \nu)$ en moyenne d'ordre p, vers une limite Z, et en particulier μ_N converge faiblement vers une mesure limite μ.

2° Les distances $(\mu_{N,T}, \mu_N)$ et $(\mu_{N,T}, \mu_T)$ tendent vers zéro lorsque N et $T \to \infty$, donc μ_T converge faiblement vers *la* mesure μ.

B. Le théorème de Birkhoff appliqué au flux $P_0 \to P_{0,t}$ entraîne que :

Pour presque tout P_0, la fonction $f_{P_0}(t) = Z(P_{0,t})$ est une fonction de B_p, de même répartition limite μ. Ainsi lorsque dans (3) on modifie l'argument des α_i $(i \in I)$ arbitrairement (c'est-à-dire $\alpha_i \to \alpha_i e^{ix_i^{(0)}}$) et ceux des α_j, $j \notin I$ en conséquence [suivant (4)], on obtient de nouvelles fonctions de B_p, pour presque tout P_0. Ce point semble important, car lorsque $p < 2$ on ne possède pas de critère permettant de reconnaître s'il existe une fonction de B_p de série (3) donnée.

Dans le cas particulier où *la base est entière* et où f est presque périodique au sens de Bohr (classe B_0), Z_N converge uniformément vers Z, donc en ce cas $Z(P_{0,t}) = f_{P_0}(t)$ est également de B_0 *pour tout* P_0. Il semble difficile d'établir par cette méthode un résultat analogue pour toutes les f de B_2, c'est-à-dire de ramener le théorème de Riesz-Fisher pour les séries (3) vérifiant $\Sigma |\alpha_k|^2 < \infty$ (seul critère d'existence connu d'une f de B_p de

série donnée) au théorème de Riesz-Fisher démontrant la complétude de l'espace L_p (ici sur $\mathfrak{T}$, ν).

Notons aussi que si $f_1, f_2, \ldots, f_k$ sont k fonctions de B_0, leur répartition simultanée [sur $(0, T]$, soit μ_T dans un espace R^{2k}, converge faiblement vers une limite μ lorsque $T \to \infty$.

3. *Problème des supports.* — Si Σ est support *de* μ, on a, dans tous les cas, $\Sigma \subset$ fermeture $(\underline{\lim}\, \Sigma_T) = \overline{\lim}\, \Sigma_T$.

Si $f \in B_0$, on a

$$\Sigma = \overline{\lim}\, \Sigma_T.$$

Dans le cas général ($f \in B_p$) on ne peut lier de façon plus précise Σ à $\lim \Sigma_T$ car on peut toujours égaler cette limite à Π, pour une fonction $g(t)$ vérifiant $\| g(t) - f(t) \|_p = 0$, g ayant ainsi même série (3) et même μ limite (donc même Σ).

Essayant de lier Σ à Σ_N on a : si les ξ_k sont indépendants, alors $\underline{\lim}\, \Sigma_N$ et $\overline{\lim}\, \Sigma_N$ ont même fermeture Σ. La répartition μ ne dépend alors que des α_k, elle est de révolution dans Π, et $\Sigma = \Pi$ si $\Sigma |\alpha_k| = \infty$. C'est dans le cas contraire une couronne de rayon intérieur $\rho \neq 0$, s'il existe un

$$|\alpha_{k_0}| > \sum_{k \neq k_0} |\alpha_k|.$$

Il est bien connu que dans le cas d'indépendance des ξ, f ne peut être de B_0 que si $\Sigma |\alpha_k| < \infty$.

(*) Séance du 13 mars 1961.

AÉRODYNAMIQUE. — *Phénomènes électrostatiques résultant de la présence de particules solides dans des écoulements aérodynamiques.* Note (*) de M. **Pierre Couvertier**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons constaté que les particules solides habituellement utilisées pour les visualisations (talc, poudre d'aluminium, etc.) se chargent par triboélectricité au cours de leur déplacement.

Ce phénomène prend naissance dans l'émetteur où les particules, brassées par un courant d'air, se choquent entre elles et heurtent les parois du réservoir et des sondes d'émission.

Lorsque le nuage de particules s'écoule autour d'une maquette, dans une soufflerie, certaines d'entre elles sont captées par l'obstacle qui se charge d'électricité par l'apport de charges successives.



Fig. 1.

S'il s'agit d'une maquette en métal, isolée du sol par son support, ou bien d'une maquette réalisée en matière isolante (plexiglas, ébonite, matière plastique, etc.) elle est entourée d'un champ électrostatique très intense qui se manifeste par une agitation désordonnée des particules, l'apparition d'effluves et de décharges superficielles visibles dans une semi-obscurité.

La figure 1 montre les traces de ces étincelles glissantes sur les glaces aluminées de la tuyère de la soufflerie.

En utilisant une maquette conductrice, reliée à une prise de terre, les charges s'écoulent immédiatement et l'on évite de superposer un champ électrostatique au champ des vitesses particulaires.

Dans ce dernier montage, en interposant un galvanomètre entre la maquette et le sol, on peut mesurer l'intensité du courant débité et la polarité prise par l'obstacle.

Pour une sphère de laiton de 10 mm de diamètre, placée dans un écoulement de Mach 0,8 on a noté un courant moyen de 30 μA.

La polarité de la sphère était positive avec le talc et négative avec la poudre d'aluminium.

Nous avons mis à profit ce phénomène pour réaliser un générateur électrostatique à transfert de charges par particules solides.

Il se compose d'un ventilateur fonctionnant en circuit fermé en reliant la tubulure de refoulement à celle d'aspiration par un tube de polychlorure de vinyle de 60 mm de diamètre (*fig.* 2).

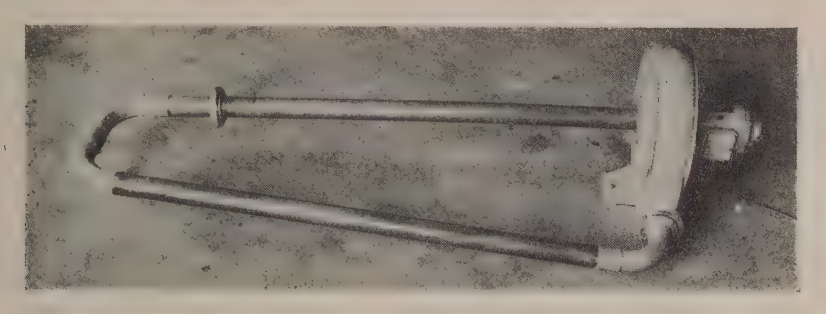


Fig. 2.

Un écran constitué par un grillage à mailles carrées et placé dans le courant d'air, sert à capter les charges des particules mises en suspension; il est relié à un anneau métallique entourant le tube qui, se trouvant rapidement porté à un potentiel élevé, constitue l'accumulateur de charges du générateur électrostatique.

A titre indicatif, signalons qu'avec un ventilateur débitant 8 m^3/mn sous une pression de 120 mm de colonne d'eau, nous avons obtenu le passage de décharges électriques dans l'air de 10 cm de longueur entre l'éclateur et le sol.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HYDRAULIQUE. — *Application de l'analogie électrique à la détermination des surpressions dans les conduites forcées à caractéristiques multiples.* Note (*) de M. **Jean Piquemal**, transmise par M. Léopold Escande.

Extension de la méthode analogique utilisée pour la détermination des surpressions dans les conduites forcées au cas général des conduites à caractéristiques multiples. Comparaison des résultats ainsi obtenus avec ceux fournis par la méthode graphique de Bergeron.

Dans trois précédentes Notes [1] nous avons exposé les principes généraux de la réalisation d'un simulateur destiné à l'étude et à la détermination, par analogie électrique, des surpressions dans les conduites forcées. Les divers exemples d'application, qui ont été fournis, se rapportent tous à des problèmes posés par une installation hydraulique comportant une conduite à caractéristique unique.

Dans la présente Note, nous nous proposons de montrer comment il est possible d'étendre le champ d'application du simulateur au cas de conduites à plusieurs caractéristiques.

Considérons les portions d'une conduite et d'une ligne électrique situées à la jonction de deux tronçons de caractéristiques différentes (*fig.* 1 et 2).

Une onde incidente, qui se propage dans le premier tronçon, donne naissance à une onde transmise et à une onde réfléchie.

On établit les relations

$$\text{Système hydraulique}\quad\left\{\begin{aligned} f_1 &= \frac{\mu - 1}{\mu + 1}\,F_1,\\ F_2 &= \frac{2\mu}{\mu + 1}\,F_1;\end{aligned}\right.$$

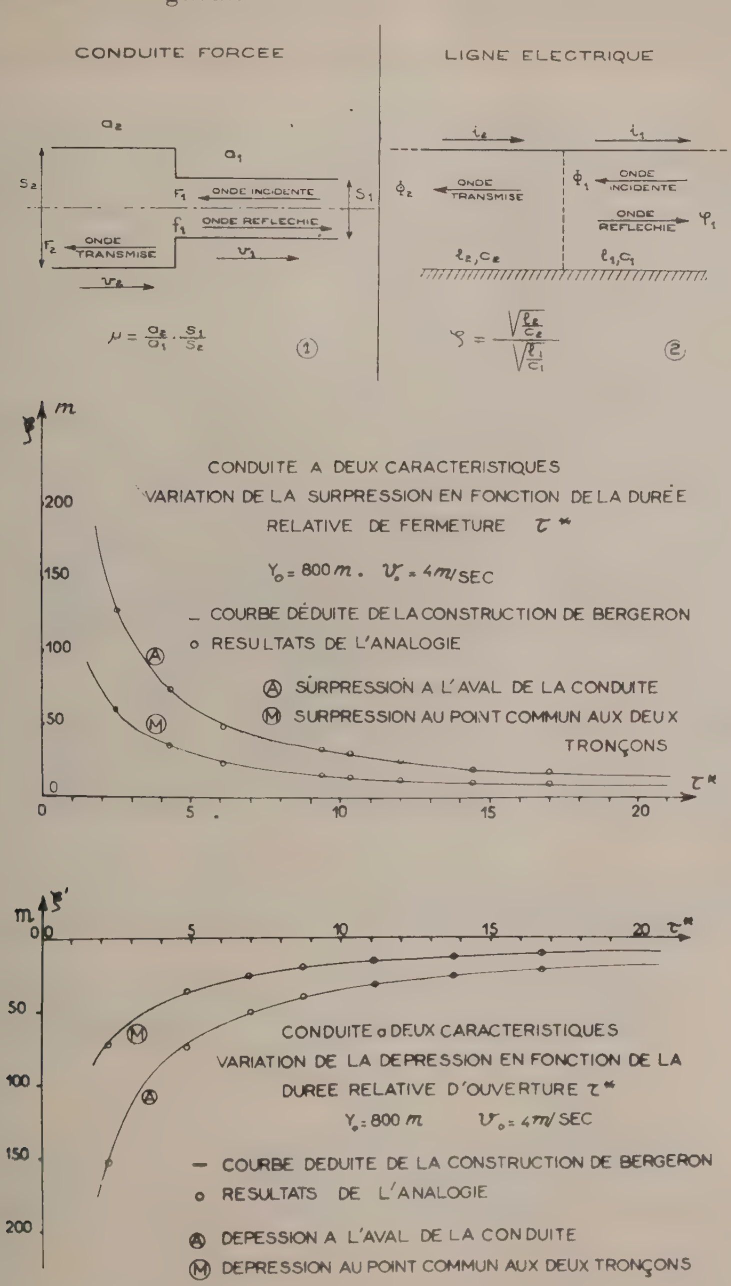
$$\text{Système électrique}\quad\left\{\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{\zeta - 1}{\zeta + 1}\,\Phi_1,\\ \Phi_2 &= \frac{2\zeta}{\zeta + 1}\,\Phi_1;\end{aligned}\right.$$

μ et ζ désignent les coefficients de réflexion au changement de caractéristique.

Ces équations, qui s'ajoutent à celles définissant l'analogie dans le cas général, donnent l'amplitude de l'onde réfléchie et de l'onde transmise en fonction de l'onde incidente. Elles imposent une nouvelle condition à réaliser dans l'analogie : l'égalité des coefficients de réflexion du modèle hydraulique et du modèle électrique.

Cependant, sous sa forme générale, l'analogie repose, en particulier sur la correspondance entre la vitesse de l'eau dans la conduite et le courant qui parcourt la ligne électrique qui lui est associée. Or, dans le cas d'une conduite à caractéristiques multiples, la vitesse de l'eau varie suivant le tronçon dans lequel on considère l'écoulement, et, quelle que soit la confi-

guration d'une ligne électrique, le courant en régime permanent est constant sur toute la longueur.



Pour que l'analogie reste possible, il est nécessaire de ramener la conduite étudiée à une conduite dans laquelle la vitesse de l'eau soit la même en tous les points. Cette dernière doit donc avoir une section constante.

Le problème est résolu en associant à la conduite étudiée, qui est composée de N tronçons de sections S_1, S_2, ..., S_N, une conduite fictive de N tronçons de même section S_1.

Les célérités dans les divers tronçons de la conduite fictive sont telles que

$$a'_1 = a_1, \qquad a'_2 = a_2 \frac{S_1}{S_2}, \qquad \ldots, \qquad a'_N = a_N \frac{S_1}{S_N}.$$

D'autre part, les abscisses des points homologues se correspondent, sur les différents tronçons, suivant les relations

$$x'_1 = x_1, \qquad x'_2 = x_2 \frac{S_1}{S_2}, \qquad \ldots, \qquad x'_N = x_N \frac{S_1}{S_N}.$$

Les surpressions enregistrées en deux points ainsi associés sur la conduite réelle et sur la conduite fictive sont identiques.

C'est à cette conduite fictive que correspond le circuit analogique.

Sur les bases que nous venons d'exposer, nous avons entrepris une série d'expériences. Nous citons celles se rapportant à des manœuvres linéaires d'ouverture et de fermeture opérées sur une conduite à deux caractéristiques. Dans l'exemple traité, nous avons établi la variation de la surpression et de la dépression à l'aval de la conduite et au point commun aux deux tronçons en fonction de la durée relative de manœuvre pour une chute $y_0 = 800$ m et une vitesse initiale $v_0 = 4$ m/s.

Nous avons porté sur les mêmes graphiques des figures 3 et 4 les points expérimentaux et ceux fournis par la construction de Bergeron.

La concordance entre les résultats des deux méthodes justifie pleinement l'extension de l'analogie qui confère ainsi toute sa généralité au simulateur.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2421 et 2686; 246, 1958, p. 371; 247, 1958, p. 984.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations de mouvement en théorie de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. Joseph Pérès.

On propose un tenseur énergétique pentadimensionnel qui permet d'obtenir les équations classiques du mouvement dans l'hypothèse d'un schéma non chargé.

1. *Présentation du problème.* — La métrique conforme ([1]) de Mme Hennequin permet d'obtenir en première approximation les potentiels relativistes; la variété quotient V_4 munie de cette métrique semble devoir être assimilée à l'espace-temps. Néanmoins des difficultés subsistent :

a. Avec un tenseur énergétique pentadimensionnel généralisant formellement celui du schéma matière pure, le principe de descente ([2]), conduit aux équations de mouvement d'une particule non chargée (neutron) :

$$(1.1)\qquad \delta\left(\int \frac{1}{\sqrt{\xi}}\,ds^*\right)=0, \qquad \text{avec}\quad \xi^2=-\gamma_{00} \qquad ds^{*2}=\xi\left(\gamma_{ij}-\frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\gamma_{00}}\right)dx^i\,dx^j,$$

le tenseur $\gamma_{\alpha\beta}$ définissant la métrique naturelle de la variété V_5.

La variation étant envisagée dans V_4, la variable temporelle $x^4=t$ n'étant pas variée, la partie principale de la fonction à rendre extrémale est $L=(1/2)\,V^2+(4/3)\,U+O\,(1/c^2)$; la présence du coefficient 4/3 nous empêche de retrouver la fonction de Lagrange.

b. D'autre part, les équations du mouvement d'une particule chargée comportent un potentiel Q relatif à une densité e^2/ρ; ce terme, non interprété, est disproportionné aux autres termes classiques.

Il est clair que l'objection *a* provient du fait que la projection sur V_4 de la trajectoire pentadimensionnelle d'un neutron n'est pas géodésique de la métrique conforme ds^*, ainsi que l'indique la présence du terme $1/\sqrt{\xi}$ dans (1.1).

La seconde approximation des potentiels conformes fournit pourtant un résultat en parfait accord avec celui obtenu en Relativité, soit

$$(1.2)\qquad g^*_{44}=c^2-2U+\frac{2}{c^2}(U^2-\zeta-Z)+O\left(\frac{1}{c^4}\right);$$

ζ étant exactement le terme relativiste (gravitation pure);

U, potentiel relatif à la densité énergétique m^* évaluée en métrique conforme et identique numériquement à la densité énergétique relativiste

$$(1.3)\qquad \Delta U=-\frac{\chi_0 m^* c^2}{2}, \qquad m^*=\rho\,\frac{dt}{ds^*}\sqrt{-g^*};$$

Z, terme spécifique à la théorie unitaire, est un potentiel relatif à la densité d'énergie électromagnétique E^2+H^2;

Le potentiel surabondant Q s'élimine au cours des calculs.

Cette coïncidence en seconde approximation des potentiels conformes et des potentiels classiques semble prouver « expérimentalement » que l'espace conforme doit jouer le rôle de l'espace-temps. Nous allons essayer de concilier cette exigence avec des équations de mouvement convenables en modifiant la structure du tenseur énergétique dans V_5.

2. *Modification du tenseur énergétique pentadimensionnel.* — Considérons le tenseur $\theta_{\alpha\beta} = r v_\alpha v_\beta - k\gamma_{\alpha\beta}$. Supposons $r = \varphi(k)$, le schéma ainsi décrit est pourvu d'un indice Φ dans V_5; les lignes de courant géodésiques de V_5 (potentiels $\gamma^*_{\alpha\beta} = \Phi^2\gamma_{\alpha\beta}$), satisfaisant à l'intégrale première $\Phi v_0 = h$, se projettent sur V_4 suivant les extrémales de (3) :

$$\int \sqrt{1 + \frac{h^2}{\Phi^2\xi^2}}\,\frac{\Phi}{\sqrt{\xi}}\,ds^4 + h\beta\varphi, \qquad \varphi = \varphi_i\,dx^i. \tag{2.1}$$

Examinons le cas non chargé ($h = 0$) la fonction à rendre extrémale dans V_4 se réduit à

$$\int \frac{\Phi}{\sqrt{\xi}}\,ds^4. \tag{2.2}$$

Pour obtenir des trajectoires géodésiques de la métrique conforme il suffirait de pouvoir prendre $\Phi = \sqrt{\xi}$, trois conditions s'imposent :

A. r et k doivent vérifier la relation $dk = r\,d\left(\operatorname{Log}\sqrt{\xi}\right)$.

B. k doit être d'ordre $1/c^2$ vis-à-vis de r pour pouvoir s'interpréter comme une pression, sa contribution ne perturbera le calcul des potentiels qu'en seconde approximation alors qu'elle intervient de façon essentielle dans les équations du mouvement.

C. Les conditions de raccordement exigent $k = 0$ sur les hypersurfaces séparant dans V_5 les distributions énergétiques (cas intérieur) et les domaines vides (cas extérieur).

Supposons l'existence d'une telle fonction k; la relation $\Phi = \sqrt{\xi}$ implique que les lignes de courant de V_5 sont géodésiques de la métrique conforme de V_5 : $\gamma^*_{\alpha\beta} = \xi\gamma_{\alpha\beta}$. On obtient donc, dans le cas non chargé, l'application du principe de descente entre les géodésiques des variétés riemanniennes V_5 et V_4 munies respectivement de leurs métriques conformes.

D'autre part, l'équation de continuité entraîne la conservation le long d'une ligne de courant de V_4 de la quantité $n' = (r/\Phi)\,v^4\sqrt{\gamma}$; signalons que r se trouve déterminé de deux façons indépendantes : d'une part en exigeant un coefficient de gravitation constant lorsqu'on interprète les équations en métrique conforme de V_4; on constate d'autre part que cette expression de r (soit $r = \chi_0\rho\xi/[1 + (h^2/\xi^3)]$) est la seule permettant d'effacer dans le calcul en seconde approximation de g^*_{ij} le terme étranger Q signalé en b et par suite d'obtenir une expression correcte.

Ces deux raisons exposées se trouvent alors en parfait accord avec notre choix de Φ, en effet, si nous interprétons n' en métrique conforme il vient

$$n' = \frac{\chi_0 m^*}{\sqrt{1 + \frac{h^2}{\xi^3}}} \tag{2.3}$$

ce qui, dans le cas non chargé, exprime la conservation de la densité énergétique $m^\star$.

3. *Le problème de Schwarzschild en théorie de Jordan-Thiry.* — Nous recherchons le champ de gravitation d'une sphère matérielle fixe composée de couches concentriques homogènes. L'hypothèse de la symétrie sphérique dans V_4 permet, compte tenu de la cylindricité, d'exprimer tout élément variable en fonction de ξ. Les conditions A, B, C, seront satisfaites en prenant (schéma non chargé) :

$$r = \chi_0 \rho \xi, \qquad k = \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{\chi \rho}{2} d\xi, \tag{3.1}$$

ξ_0 étant la valeur constante de ξ sur la surface de la sphère.

Le principe des géodésiques se trouvant ainsi vérifié dans l'espace quotient doué de la métrique conforme, nous retrouvons les résultats classiques concernant la trajectoire d'une masse d'épreuve non chargée et en particulier l'expression de l'avance du périhélie, etc.

Le cas d'une sphère chargée de façon homogène se traite de façon analogue, la trajectoire d'une masse d'épreuve chargée sera extrémale dans V_4 de l'intégrale

$$\int \sqrt{1 + \frac{h^2}{\xi^3}}\, ds^* + h\beta\varphi.$$

Le pouvoir diélectrique ξ^3 intervient de façon simple.

La solution proposée suggère qu'en théorie unitaire les termes de pression et de pouvoir diélectrique étant étroitement dépendants il n'est pas possible de généraliser exactement le schéma matière pure relativiste, les termes de pression ne pouvant être négligés dans les équations de mouvement puisque la quinzième variable ξ y joue un rôle essentiel. Il est alors indispensable d'envisager un tenseur énergétique d'une structure plus raffinée (généralisant le schéma fluide parfait dans l'étude du problème précédent). Le problème des deux corps en mécanique céleste pourra être traité de façon générale en considérant un tenseur plus complexe, capable d'assurer les conditions de raccordement et précisant la quadrique des pressions.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en Relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Paris, 1956).

(2) Y. Thiry, *Étude mathématique des équations d'une théorie unitaire à quinze variables de champ* (*Thèse*, Paris, 1950).

(3) R. Vallée, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1779.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formulation quaternionique de la théorie du rotateur relativiste.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode d'une précédente Note est étendue au cas relativiste. On exprime les transformations de Lorentz au moyen de quaternions unimodulaires complexes. Les états du rotateur peuvent alors être représentés sur l'hypersphère de rayon 1 dans l'espace euclidien complexe à quatre dimensions. La théorie est invariante sous le groupe des rotations quadridimensionnelles complexes. On forme, en fonction de paramètres quaternioniques complexes, les opérateurs infinitésimaux de ce groupe.

La théorie tétradique des particules élémentaires ([1]) associe à chaque état classique de la particule considérée comme un rotateur relativiste à symétrie hypersphérique ([2]), l'orientation relative d'un tétrapode mobile et d'un tétrapode fixe, autrement dit une *transformation homogène propre de Lorentz* Λ. Nous avons montré dans une Note précédente ([3]) que toute rotation dans l'espace R_4 euclidien à quatre dimensions pouvait s'écrire R (Q) L (Q′), où R (Q) et L (Q′) sont les matrices « à droite » et « à gauche » associées aux quaternions unimodulaires Q et Q′, soit explicitement

$$(1)\quad R(Q)=\begin{pmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 \\ -x_1 & x_0 & -x_3 & x_2 \\ -x_2 & x_3 & x_0 & -x_1 \\ x_3 & -x_2 & x_1 & x_0 \end{pmatrix},\qquad L(Q')=\begin{pmatrix} x'_0 & -x'_1 & -x'_2 & -x'_3 \\ x'_1 & x'_0 & -x'_3 & x'_2 \\ x'_2 & x'_3 & x'_0 & -x'_1 \\ x'_3 & -x'_2 & x'_1 & x'_0 \end{pmatrix}.$$

Ce résultat se généralise immédiatement aux rotations de l'espace C_4 euclidien complexe à quatre dimensions, pourvu qu'on considère des quaternions à paramètres x, x' *complexes*, obéissant à

$$x_0^2+x_1^2+x_2^2+x_3^2=x_0'^2+x_1'^2+x_2'^2+x_3'^2=1.$$

Une transformation de Lorentz Λ opérant dans l'espace de Minkowski, sous-espace de C_4, est précisément une rotation quadridimensionnelle complexe obéissant à la condition

$$J\Lambda J^{-1}=\Lambda^*,\qquad \text{avec}\quad J=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

D'autre part on voit sur les formes (1) qu'on passe d'une matrice R (Q) à la matrice L (Q) correspondante par la transformation $R(Q)=JL(Q)J^{-1}$. Il en résulte que toute transformation de Lorentz peut se mettre sous la forme

$$\Lambda=R(Q)\,L(Q^*)=R(-Q)\,L(-Q^*).$$

Le groupe connexe de Lorentz est homomorphe au groupe des quaternions unimodulaires complexes : $SL_4=\mathfrak{Q}^*/\mathcal{C}$ où $\mathcal{C}$ est le centre de $\mathfrak{Q}^*$.

Mais on a aussi, comme dans l'espace réel, $SO_3^* = \mathcal{Q}^*/\mathcal{C}$ si bien qu'on voit que *le groupe connexe de Lorentz est isomorphe au groupe des rotations tridimensionnelles complexes* $SL_4 = SO_3^*$.

Nous pouvons donc associer chaque état du rotateur à un point (à deux points opposés) de l'*hypersphère* S_3^* *de rayon* 1 *dans l'espace complexe à quatre dimensions.* Le mouvement classique du rotateur s'étudiera comme mouvement du point figuratif sur la variété riemannienne complexe S_3^* et l'on quantifiera à la manière ordinaire en considérant des fonctions d'onde étendues sur S_3^*.

Comme dans le cas étudié dans notre dernière Note, la théorie doit être invariante sous deux transformations de Lorentz indépendantes agissant, l'une sur le tétrapode fixe, l'autre sur le tétrapode mobile :

(2) $$\Lambda' = \Lambda_1 . \Lambda . \Lambda_2^{-1}$$

soit, en introduisant les quaternions

$$Q(x') = Q_1\, Q(x)\, Q_2^{-1};$$

ou enfin, en utilisant les matrices quaternioniques

$$[Q(x')] = L(Q_1)\, R(Q_2)\, [Q(x)].$$

On voit alors que les transformations de la forme (2) qui constituent le groupe d'invariance G de la théorie, balaient le *groupe des rotations complexes à quatre dimensions* SO_4^*. Plus précisément $G = SO_4^*/\mathcal{C}$.

Si l'on introduit les matrices quaternioniques de base L_i et R_i telles que

$$L(Q) = x_0(I) + x_i L_i, \qquad R(Q) = x_0(I) + x_i R_i,$$

une transformation infinitésimale α_i, α'_i sur S_3^* s'écrira

$$L(Q_1) = (I) + \alpha_i L_i, \qquad R(Q_2) = I + \alpha'_i R_i,$$
$$\delta x_\mu^+ = (\alpha_i^+ L_i + \alpha_i'^+ R_i)_{\mu\nu}\, x_\nu^+,$$
$$\delta x_\mu^- = (\alpha_i^- L_i + \alpha_i'^- R_i)_{\mu\nu}\, x_\nu^-$$

(en appelant x_μ^+ et x_ν^- des systèmes de coordonnées complexes conjuguées qu'on peut considérer comme des variables indépendantes) et la variation subie par une fonction quelconque $F(x^+, x^-)$ définie continue sur S_3^* s'écrira

$$\delta F = (\alpha_i^+ \delta_i^+ + \alpha_i^- \delta_i^- + \alpha_i'^+ \delta_i'^+ + \alpha_i'^- \delta_i'^-)\, F,$$

avec

$$\delta_i^+ = x_\nu^+ (R_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^+}, \qquad \delta_i^- = x_\nu^- (R_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^-},$$
$$\delta_i'^+ = x_\nu^+ (L_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^+}, \qquad \delta_i'^- = x_\nu^- (L_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^-}.$$

Les 12 opérateurs infinitésimaux δ_i^+, δ_i^-, $\delta_i'^+$, $\delta_i'^-$ peuvent être considérés comme les générateurs du groupe d'invariance G localement isomorphe au groupe SO_4^*. Leur formation utilise les propriétés fondamentales des matrices de base L_i et R_i qu'on peut vérifier sur leur forme explicite.

Ces matrices peuvent servir à former avec deux quadrivecteurs A_μ, B_μ de l'espace euclidien R_4 (ou C_4) des tenseurs antisymétriques respectivement selfdual et antidual, et d'en tirer deux vecteurs tridimensionnels. On a en effet, relativement à la base I, U_1, U_2, U_3 :

$$A_\mu (L_k)_{\mu\nu} B_\nu = -\varepsilon_{ijk} A_i B_j + (A_k B_0 - A_0 B_k),$$
$$A_\mu (R_k)_{\mu\nu} B_\nu = -\varepsilon_{ijk} A_i B_j - (A_k B_0 - A_0 B_k).$$

Les opérateurs infinitésimaux ainsi formés obéissent aux relations de commutation

$$\delta_i^+ \delta_j^+ - \delta_j^+ \delta_i^+ = 2\varepsilon_{ijk} \delta_k^+$$

et des relations identiques entre les δ_i^-, les $\delta_i'^+$, les $\delta_i'^-$. En outre, chaque δ_i^+ commute avec les δ_i^-, les $\delta_i'^+$, les $\delta_i'^-$, et réciproquement. Enfin on a

$$\delta^{2+} = \delta_i^+ \delta_i^+ = \delta_i'^+ \delta_i'^+ = x_\mu^+ x_\mu^+ \frac{\partial}{\partial x_\nu^+} \frac{\partial}{\partial x_\nu^+} - 3 x_\mu^+ \frac{\partial}{\partial x_\mu^+} - x_\mu^+ x_\nu^+ \frac{\partial}{\partial x_\mu^+} \frac{\partial}{\partial x_\nu^+},$$
$$\delta^{2-} = \delta_i^- \delta_i^- = \delta_i'^- \delta_i'^- = x_\mu^- x_\mu^- \frac{\partial}{\partial x_\nu^-} \frac{\partial}{\partial x_\nu^-} - 3 x_\mu^- \frac{\partial}{\partial x_\mu^-} - x_\mu^- x_\nu^- \frac{\partial}{\partial x_\mu^-} \frac{\partial}{\partial x_\nu^-},$$

δ^{2+} et δ^{2-} commutent entre eux et avec les δ_i^+, δ_i^-, $\delta_i'^+$, $\delta_i'^-$.

Les fonctions propres de δ^{2+} et de δ^{2-} sont les fonctions sphériques sur S_3^*. On forme les fonctions propres communes à ces deux opérateurs au moyen de produits de fonctions sphériques des divers ordres dépendant respectivement des deux systèmes de variables complexe conjuguées x^+ et x^-.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) Hillion et Vigier, *Nuovo Cimento*, 18, 1960, p. 209.

(2) Nakano, *Prog. Theor. Phys.*, 15, 1956, p. 333.

(3) Halbwachs, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1568.

(4) W. W. Lemmon, *Publ. Tulane Univ.*, New Orleans, 1955.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Principe d'équivalence, masses négatives, répulsion gravitationnelle.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le principe d'équivalence impose aux masses graves des deux signes un statut radicalement différent de celui des charges électriques ou magnétiques. La densité de masse propre attachée aux antiparticules est négative.

1. En théorie de Dirac, par exemple, la composante T_{44} du tenseur inertial de Tetrode T_{ij} (densité d'énergie) et la trace T de ce tenseur (densité d'énergie propre)

$$T_{ij} = -\frac{c\hbar}{2}\bar{\psi}[\partial_i]\gamma_j\psi, \qquad T = c\hbar k\bar{\psi}\psi, \tag{1}$$

sont d'un signe indéfini $\left([\partial_i] = \overrightarrow{\partial_i} - \overleftarrow{\partial_i};\ k\right.$, fréquence propre de l'onde $\left.\psi\right)$.

2. Ceci oblige à discuter le cas où, dans les équations de la gravitation d'Einstein

$$R_{ij} - \frac{R}{2}g_{ij} = -\chi T_{ij}, \qquad R = \chi T, \tag{2}$$

les densités T_{44} et T sont susceptibles des deux signes.

Pour abréger le discours supposons la source du champ ponctuelle et faisons l'approximation newtonienne; en vertu de ce qui précède, on aura à considérer les deux signes de la masse m dans le ds^2 de Schwarzschild, ainsi par conséquent que dans l'expression newtonienne de l'accélération $\boldsymbol{\gamma}$ engendrée à la distance r ($\mathbf{u}$, vecteur unité centrifuge)

$$\boldsymbol{\gamma} = -G\frac{m}{r^2}\mathbf{u}. \tag{3}$$

On obtient ainsi l'énoncé (respectant le principe d'équivalence) : *le champ d'accélérations créé par une masse ponctuelle m est centripète ou centrifuge suivant que m est positive ou négative.*

3. Les accélérations $\boldsymbol{\gamma}_1$ et $\boldsymbol{\gamma}_2$ de deux masses m_1 et m_2 en interaction newtonienne sont

$$\boldsymbol{\gamma}_1 = -G\frac{m_2}{r^2}\mathbf{u}_1, \qquad \boldsymbol{\gamma}_2 = -G\frac{m_1}{r^2}\mathbf{u}_2 = +G\frac{m_1}{r^2}\mathbf{u}_1, \tag{4}$$

et par conséquent leur accélération relative vaut

$$\boldsymbol{\gamma} \equiv \boldsymbol{\gamma}_2 - \boldsymbol{\gamma}_1 = G\frac{m_1 + m_2}{r^2}\mathbf{u}_1 = -G\frac{m_1 + m_2}{r^2}\mathbf{u}_2. \tag{5}$$

Ainsi, *deux masses positives s'attirent, deux masses négatives se repoussent, deux masses de signes opposés s'attirent ou se repoussent suivant que leur somme algébrique est positive ou négative.* En particulier, *deux masses opposées sont mutuellement indifférentes.*

Un univers hypothétique où il y aurait prépondérance des masses négatives serait auto-répulsif et donc instable. Ceci peut être mis en relation avec la rareté des antiparticules.

4. *Dans un champ gravitationnel* $\boldsymbol{\gamma}$ *donné, deux masses d'épreuve* $\pm m$ *ont le même poids* $|m|\boldsymbol{\gamma}$. En effet, abandonnées à elles-mêmes elles prennent la même accélération $\boldsymbol{\gamma}$ [on peut revoir à ce sujet les formules (4) et (5) en supposant m_2 négligeable devant m_1]. Si une force $-\mathbf{f}$ d'origine non gravitationnelle s'oppose à l'accélération du champ $\boldsymbol{\gamma}$ un postulat spécial doit être formulé touchant $\mathbf{f}$; un principe de stabilité touchant la loi de parcours de la géodésique conduit à généraliser la formule classique en posant

$$\mathbf{f} = |m|\boldsymbol{\gamma}. \tag{6}$$

Il est possible de se débarrasser du module de m en adoptant une description des antiparticules à la Feynman. En effet, la formule de dynamique du point covariante ($i = 1, 2, 3, 4$)

$$mu'^i = f^i, \qquad u'^i u'_i = -1, \tag{7}$$

est l'extension quadridimensionnelle de la première formule classique de Serret-Frenet

$$\frac{d\mathbf{t}}{ds} = \frac{\mathbf{n}}{R}; \tag{8}$$

et le vecteur courbure f^i/m ou $\mathbf{n}/R$ est insensible à un changement de sens simultané du vecteur unité tangent et de l'abscisse curviligne.

La précédente hypothèse (dont on a donné deux expressions équivalentes) n'est pas seulement naturelle *a priori*; elle est aussi en accord avec les bilans énergétiques des transmutations de particules. En effet, dire que dans un champ gravitationnel donné une particule et une antiparticule ont le même poids, c'est dire que pour créer la paire $\pm m$ il faut fournir l'énergie $2c^2m$, ce qui est conforme à l'expérience.

Toujours en vertu de cette hypothèse, le barycentre de deux masses m_1 et m_2 est intérieur à ces deux masses, quels que soient leurs signes.

5. *Les densités de masse propre* $\overline{\psi}\psi$ *des particules sont positives, celles des antiparticules négatives.* La propriété est classique pour la particule de spin $1/2$ $\left(\overline{\psi} = \psi^+ \gamma_4, \gamma_4 = (+1, +1, -1, -1\right)$, échange des « grandes » et « petites » composantes du ψ lié au changement de signe de la fréquence k_4 d'une onde plane).

La propriété se lit en général sur la formule covariante du développement de Fourier d'une onde ψ [1] (les fréquences k_4 des ondes planes composantes et l'énergie P_4 ayant alors un même signe).

Les densités de masse propre d'une onde plane de photon ou de méson π_0 *sont nulles.* Pour le photon la propriété est en relation avec la valeur nulle de la trace du tenseur de Maxwell, tenseur intégralement équivalent [2] au tenseur inertial du photon. On lit sur les formules de L. de Broglie [3]

que la trace T du tenseur inertial du photon est proportionnelle à l'invariant classique $\mathbf{E}^2 - \mathbf{H}^2$, nul pour l'onde plane.

Quant au méson π_0, son onde ψ réelle contient nécessairement des poids égaux des composantes planes en exp. $(\pm k^i x_i)$.

Il suit de ces remarques que des transitions telles que $e + \bar{e} \to 2\gamma$, $\pi_0 \to 2\gamma$, $\pi_0 \to e + \bar{e} + \gamma$, $p + \bar{p} \to \pi^+ + \pi^-$, $p + \bar{p} \to 2\pi_0$, etc. ne contribuent pas à la courbure scalaire de l'espace-temps.

6. Étant donné le présent intérêt pour l'émission ou l'absorption d'ondes gravitationnelles, il y aurait peut-être lieu de discuter de la possibilité d'émettre des ondes gravitationnelles dipolaires à partir de distributions de particules et d'antiparticules.

(1) O. Costa de Beauregard, *Théorie synthétique de la Relativité restreinte et des quanta*, Gauthier-Villars, 1957, équ. (6.18), p. 66.

(2) L. de Broglie, *La mécanique ondulatoire du photon*, 1, Hermann, 1940, p. 190-192.

(3) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, 1949, p. 43.

THERMODYNAMIQUE. — *Dispositif simple d'analyse enthalpique différentielle.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Petit**, **Louis Sicard** et **Lucien Eyraud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Différents appareils ont été proposés pour mesurer les quantités de chaleur mises en jeu lors d'un changement d'état, déshydratation, oxydation ou transformation structurale d'un solide soumis à un traitement thermique [1] à [11]. Nous proposons un montage dérivé de l'appareil de Tian-Calvet mais de construction plus simple et modifiable suivant le type de mesures à effectuer. L'appareil que nous avons expérimenté entre — 150 et + 150°, devait être sensible, rapide et présenter une réponse linéaire en fonction des énergies des transformations en cause.

La figure 1 représente l'appareil en coupe. Deux cellules métalliques très minces sont placées dans l'axe de deux cylindres de faible conductibilité thermique, eux-mêmes logés dans deux alvéoles cylindriques usinées dans un bloc de cuivre.

Un parallélépipède supportant 50 thermocouples montés en série est placé dans un plan contenant les axes des deux cellules. Les soudures en nombre égal, viennent à travers un même isolant électrique en contact thermique avec la surface métallique des cellules laboratoire et témoin.

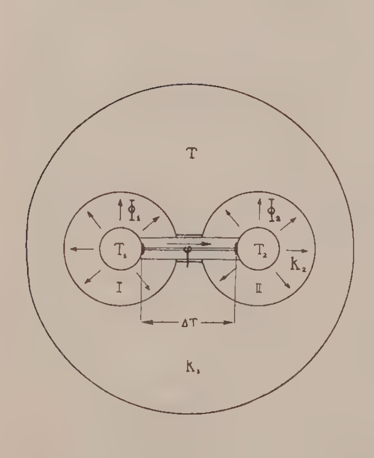
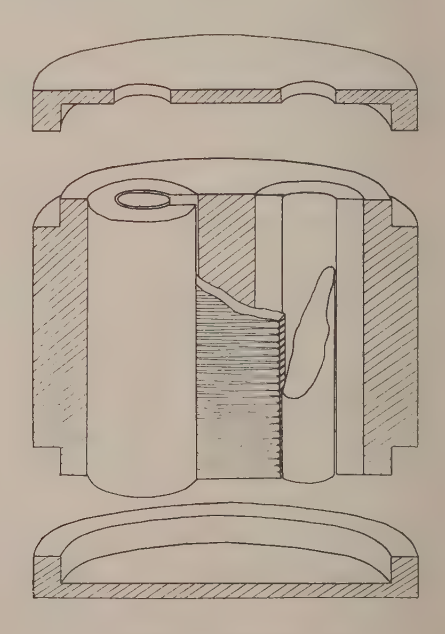




Schéma de principe de l'appareil. Fig II



Vue de l'appareil Fig I

La force électromotrice différentielle des thermocouples est appliquée à l'entrée d'un galvanomètre enregistreur Sefram du type Graphispot.

La figure 2 est un schéma de principe. Au cours d'une montée en température en l'absence de phénomène thermique dans la cellule laboratoire la force électromotrice différentielle des couples est nulle à condition que les capacités calorifiques des deux cellules soient identiques.

Tout phénomène endothermique ou exothermique provoque un flux thermique $\Phi = \Phi_1 + \varphi$ à travers les parois du tube laboratoire, proportionnel à la puissance calorifique $Q(t)$ mise en jeu. Si, par construction, le flux dérivé φ est proportionnel au flux total, on peut écrire

$$\varphi = a\,Q(t),$$

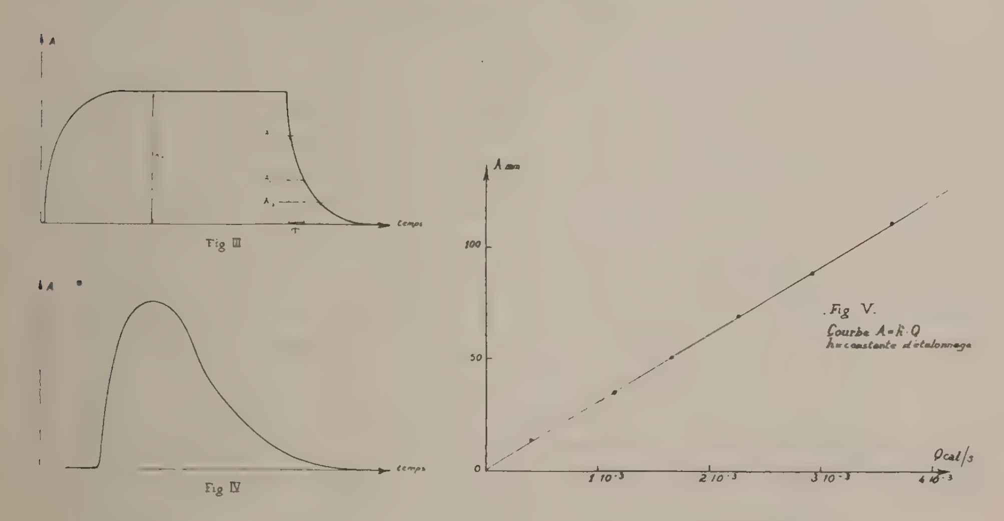
Q étant la puissance calorifique mise en jeu par la transformation.

Il en résulte une force électromotrice Δe dans le circuit des couples à laquelle correspond un enregistrement $A(t)$.

L'étude expérimentale des caractéristiques du dispositif montre que :

a. Dans le domaine des faibles thermicités l'élongation $A(t)$ (*fig.* 3) mesurée est proportionnelle à la puissance calorifique $Q(t)$ produite (*fig.* 5). On peut écrire $A(t) = h\,Q(t)$ bien qu'une partie du flux thermique produit soit dérivé volontairement vers la cellule témoin. On remarquera que la constante d'étalonnage dépend du système enregistreur utilisé.

b. L'évaluation graphique de l'aire de la courbe $A = f(t)$, après étalonnage de l'appareil nous donne une valeur exacte de la thermicité du phénomène étudié (*fig.* 4).



c. La constante de temps de l'appareil étudié est $\tau = 246$ s pour la sensibilité obtenue.

Avec un même système de détection et un même bloc calorimétrique, il est possible de faire varier la constante de temps du régime transitoire des phénomènes observés, par un choix convenable du matériau entourant les cellules de mesure. La sensibilité du système détecteur varie

simultanément mais on peut ainsi adapter l'appareil à la nature des phénomènes thermiques rapides ou lents à analyser. Un jeu de cylindres de caractéristiques thermiques différentes permet de faire varier dans un large domaine la réponse et la sensibilité de l'appareil.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) W. J. Cooper, R. H. Forsyth, S. F. Masi et R. E. Palst, *Low temperature adiabatic calorimeter with automatic shield control.*

(2) E. Calvet et H. Prat, *The review of scientific instruments*, juillet 1959; *Traité de Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(3) E. Calvet et F. Comia, *J. Chim. Phys.*, 1958.

(4) Ch. Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 423.

(5) Kubaschevoki et O. Surbiton (England), *Einige neue Kalorimeter für Metall Reactionen*, Extrait du *Symposium über Thermodynamik*, 1959.

(6) M. Michel, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Marseille, 1959.

(7) Schneider et Gottingen, *Kalorimetrie von Legierungen. Symposium über Thermodynamik*, 1959.

(8) P. Lakodey, *Thèse*, Lyon, 1958.

(9) A. E. Worthington, P. C. Marx et Dole Malcolm, *Rev. Sc. Instr.*, 26, n° 7, 1955.

(10) J. C. Southard et F. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.*, 1933, p. 1-95.

(11) J. L. Petit, *Thèse*, Marseille, 1960.

(*Laboratoires de Physique et de Mécanique de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.*)

THERMODYNAMIQUE. — *La chaleur spécifique de structure hyperfine du samarium.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus, Bruce Bailey Goodman, Gilbert Trolliet** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Au-dessous de 1° K la chaleur spécifique du samarium montre une forte contribution due au couplage magnétique hyperfin, de la forme AT^{-2}. La valeur expérimentale de A, 11 ± 2 mJ.mole^{-1}-deg, qui correspond à un champ effectif agissant sur les noyaux de $(3{,}8 \pm 0{,}4)\,10^6$ Oe, suggère qu'à basses températures l'ion Sm^{+++} se trouve dans un état $M_z = 5/2$.

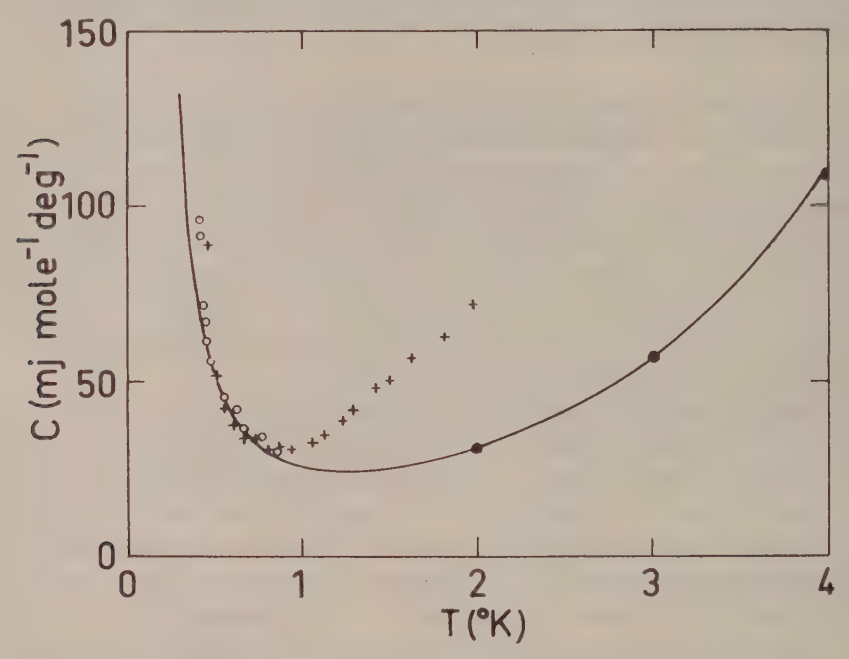
Les couplages magnétiques hyperfins entre les noyaux et les couches électroniques incomplètes de certains atomes donnent naissance à une forte contribution de la chaleur spécifique qui peut être observée à très basses températures seulement, en général au-dessous de 1° absolu. Elle a été signalée notament dans certains sels paramagnétiques et dans certains métaux ferro- ou antiferromagnétiques, tels que le cobalt ([1]), le dysprosium ([2]) et le terbium ([3]).

Dans le cadre d'une étude générale des métaux des terres rares nous avons étudié le samarium entre 0,4 et 2° K.

Les mesures ont été faites en refroidissant l'échantillon dans un cryostat à hélium 3 ([4]) fonctionnant avec un prérefroidissement par l'hélium 4 à 1,2° K dans lequel l'hélium 3 était liquéfié puis détendu à travers une vanne aiguille dans un vaporiseur où la pompe de circulation fait le vide. On a mesuré la température du vaporiseur avec un sel paramagnétique, l'alun de fer ammonium ([5]). Le contact thermique entre le vaporiseur, où la température pouvait descendre commodément jusqu'à 0,35° K et l'échantillon lui-même était réalisé par l'intermédiaire du classique interrupteur thermique en plomb qui n'est conducteur que lorsqu'on l'a rendu normal en créant un champ magnétique, mais qui devient très mauvais conducteur de la chaleur dès qu'il est supraconducteur. La température de l'échantillon était repérée avec une résistance au carbone. Son chauffage était réalisé par une résistance métallique ordinaire. Notons que l'étalonnage du thermomètre à résistance a pu être réalisé avec une précision de l'ordre de 0,005° K et que les mesures ont été excellentes jusqu'à une température de l'ordre de 2° K à laquelle on ne peut plus considérer que la conductibilité thermique du plomb supraconducteur est négligeable. Les résultats ont été dépouillés, comme nous avons l'habitude de faire, par une machine à calculer électronique.

L'échantillon de samarium utilisé était un cylindre pesant 10 g environ. L'analyse spectrographique faite par le fournisseur, Johnson, Matthey et Cie, signale un total d'autres terres rares de l'ordre ou inférieur à 0,1 %, et de plus 50.10^{-6} d'argent, 10.10^{-6} de cuivre, 2.10^{-6} de fer, 2.10^{-6} de manganèse et 1.10^{-6} de magnésium. Le rapport des résistivités à 20 et à 300° K était de 0,21.

Nous avons reporté sur la figure 1 les résultats de deux expériences indépendantes que nous avons faites ainsi que des résultats obtenus antérieurement par Roberts [6] entre 2 et 4° K. On remarque que entre 1 et 2° K les résultats obtenus sur notre échantillon semblent en désaccord avec ceux de Roberts, mais il convient de noter que des écarts similaires ont déjà été observés dans la même gamme de températures pour d'autres terres rares telles que le dysprosium [2], le gadolinium [3] et le terbium [3].



Chaleur spécifique du samarium en fonction de la température.
○, + : ce travail; ● : Roberts. En trait plein, la courbe calculée.

La très grosse remontée de la chaleur spécifique que nous mettons en évidence au-dessous de 1° K peut être due, soit à une anomalie magnétique, soit à la chaleur spécifique de structure hyperfine que nous recherchions. Nous avons donc demandé à M. Tournier d'étudier jusqu'à 0,1° K la susceptibilité de notre échantillon et il a vérifié qu'il n'y a ni anomalie de susceptibilité ni apparition d'aimantation rémanente, ce qui écarte la possibilité de transformation magnétique du samarium dans la région que nous avons étudiée. Nous supposons que la chaleur spécifique du samarium peut se représenter par la formule suivante :

$$C = AT^{2} + \gamma T + C_{mag} + C_{rés}, \qquad (1)$$

formule dans laquelle seul le premier terme correspond à la contribution d'origine hyperfine. Les valeurs de γ, le coefficient de la chaleur spécifique électronique, et de $C_{rés}$, la chaleur spécifique du réseau, ont été suggérées par Jennings et al. [7]. La contribution due aux ondes de spin antiferro-

magnétiques, C_{mag}, peut être estimée à partir des résultats de Roberts ([6]). L'extrapolation au-dessous de 1° K de la loi ainsi obtenue nous conduit à prendre $A = 11 \pm 2$ mJ.mole^{-1}.deg; la chaleur spécifique donnée par l'équation (1) est représentée par la courbe de la figure 1. La valeur de A correspond à un champ magnétique agissant sur les noyaux de $(3,8 \pm 0,4)\ 10^6$ Oe.

Des expériences de résonance paramagnétique sur l'ion Sm^{+++} dilué dans $LaCl_3$ ([8]) permettent de calculer que pour cet ion dans le sel la chaleur spécifique de structure hyperfine serait donnée par $A_{sel} = 6,9$ mJ.mole^{-1}.deg. L'état de base électronique du samarium dans le sel est $M_z = \pm 1/2$. Dans le métal, en présence d'un fort champ moléculaire, on peut s'attendre à ce que l'état de base électronique soit $M_z = 5/2$. En supposant inchangée la constante de structure hyperfine, on peut calculer théoriquement le rapport $A_{métal}/A_{sel}$ ([9]); on le trouve égal à 1,32, qu'on peut comparer avec $1,60 \pm 0,25$ déduit de nos mesures.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) C. V. Heer et R. A. Erickson, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 896.
(2) J. G. Dash, R. D. Taylor et R. P. Craig, *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, Toronto, 1960 (sous presse).
(3) N. Kurti et R. S. Safrata, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 780.
(4) V. P. Peshkov et K. N. Zinov'eva, *Rep. Prog. Phys.*, 22, 1957, p. 504; B. B. Goodman, A. Lacaze, G. Trolliet et L. Weil (à paraître).
(5) A. H. Cooke, H. Meyer et W. P. Wolf, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A 233, 1956, p. 536.
(6) L. M. Roberts, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), B 70, 1957, p. 434.
(7) L. D. Jennings, E. D. Hill et F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1240.
(8) C. A. Hutchison et E. Wong, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 754.
(9) B. Dreyfus (à paraitre).

(*Laboratoire de Basses Températures, C. N. R. S., Université, Grenoble.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Calcul du potentiel interne moyen d'un cristal d'argent après attaque ionique.* Note de M. **Pierre Haymann** et M[lle] **Christiane Lecomte**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Selon son orientation, la surface d'un cristal d'argent, après attaque par des ions argon, peut prendre l'aspect de dièdres dont les arêtes sont parallèles à une direction [110]. Un faisceau électronique se réfléchit avec réfraction sur les faces limitant ces dièdres. On peut ainsi déterminer le potentiel interne moyen du cristal.

Nous avons déjà montré [1] que l'attaque d'un monocristal d'argent par des ions argon accélérés sous 10 keV conduisait, dans certaines conditions, au type de diagramme de la figure 1. L'interprétation de ce diagramme nous a permis d'envisager une nouvelle méthode expérimentale pour l'obtention du potentiel interne moyen d'un cristal. Les conditions suivantes doivent être réunies pour observer un tel diagramme :

1° Il faut qu'une seule direction [110] soit révélée sur la surface du cristal et que la direction des électrons soit voisine de celle-ci; il importe donc

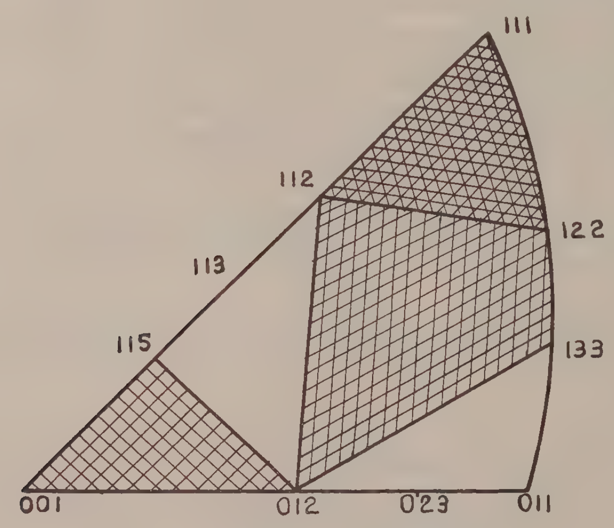


Fig. 2. — Projection stéréographique.
Régions sans hachures : Une direction [110] révélée.
Doubles hachures : Deux directions [110] révélées.
Triples hachures : Trois directions [110] révélées.

d'utiliser un cristal dont le plan superficiel contienne une telle direction ou fasse un angle très faible avec elle. Les plans qui satisfont à cette condition sont situés dans les portions non hachurées de la projection stéréographique de la figure 2.

2° Les plans révélés par l'attaque doivent passer de préférence par la direction [110] dans le but d'augmenter l'intensité des taches de diffraction par rapport au fond continu. Par suite, d'après le critère d'attaque indiqué

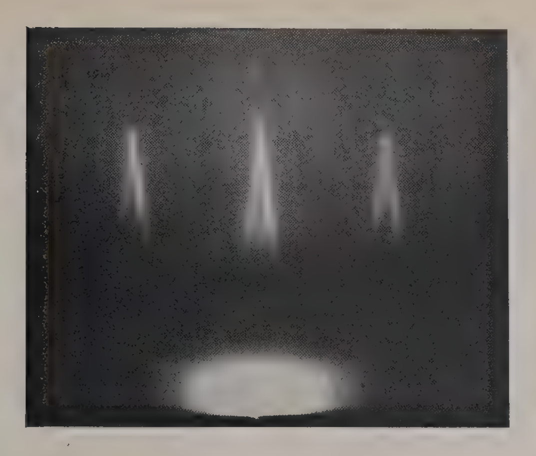


Fig. 1. — Diagramme de diffraction électronique d'un cristal d'argent.
Plan superficiel $(\bar{2}10)$. Électrons parallèles à [120].

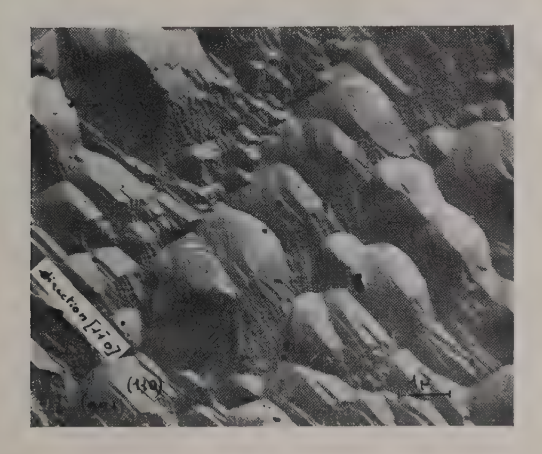


Fig. 3. — Empreinte directe carbone-platine d'une surface (210) d'argent
après attaque ionique.
Échantillon tournant. Ions argon, 10 keV.
Angle d'attaque, 30°.



Fig. 4. — Aspects de la tache (420) au cours de la rotation de l'échantillon
autour d'un axe perpendiculaire à la surface.

dans une précédente Note ([2]), l'échantillon doit tourner pendant le bombardement. On obtient ainsi dans le cas d'un cristal avec un plan superficiel (210) la micrographie de la figure 3. Les plans limitant les dièdres dont les arêtes sont les directions $[\bar{1}10]$ ont pour indices (110) et (221).

3° L'angle d'attaque des ions doit être choisi de façon que le gravage de la surface soit le plus faible possible. Il est par suite préférable de choisir un angle d'attaque de 30°. On montre, en effet, que l'angle entre les deux élongations ne dépend pas de la direction d'incidence du faisceau ionique.

La distribution de l'intensité le long d'une des deux élongations d'une tache de diffraction a été obtenue au moyen d'un microphotomètre; un seul maximum, très étalé, est observable. Le point d'intersection des deux élongations coïncide avec la tache de diffraction dont la position est fournie par la théorie cinématique des électrons sans réfraction, en effet, au début de l'attaque, la surface étant polie mécaniquement, on obtient simultanément le diagramme désorienté et le diagramme de taches et l'on observe que pour une tache donnée, le point d'intersection des élongations se trouve sur l'anneau de même indice. Enfin, en effectuant une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la surface [dans notre exemple le plan (210) on peut étudier la modification de l'aspect de la tache (420) au cours de cette rotation] (*fig.* 4).

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes : Les élongations sont produites par réflexion des électrons avec réfraction sur les plans limitant le dièdre dont l'arête est parallèle à [110] (*fig.* 2); le faisceau entre et sort par la même face (il s'agit donc d'une vraie réflexion). De la forme des courbes d'intensité, on déduit que cette face présente une légère courbure ([3]) mais qu'elle est très lisse (effet de réfraction).

On peut alors calculer le potentiel interne par la méthode indiquée par Yamaguchi ([4]) et l'on augmente la précision en utilisant la figure 4 qui précise la position du deuxième maximum.

Si l'on utilise la formule approchée : $\Delta a/2 = (V/2\,E)\,(L^2/b)$, avec ; Δa, déplacement de la tache : $4{,}2 \pm 0{,}2$ mm; E, énergie des électrons : 50 keV; L, distance échantillon-plaque photographique : 423 mm; b, distance de la tache à la ligne d'ombre : 20 mm.

On trouve facilement que V_0, potentiel interne moyen, est égal à $23{,}2\ V \pm 1\ V$. Le potentiel moyen calculé est de 22,2 V.

On obtient ainsi une méthode très efficace valable pour les métaux cubiques à faces centrées, dont la précision pourrait d'ailleurs être améliorée du point de vue expérimental.

([1]) P. Haymann et K. Mihama, *The proceedings of the European Regional Conference on Electron Microscopy*, Delft, 1960 (sous presse).

([2]) P. Haymann, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 85.

([3]) S. Miyake, K. Kohra et M. Takagi, *Acta cryst.*, 7, 1954, p. 393.

([4]) T. Yamaguti, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 12, 1930, p. 205.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE. — *Lois de composition des biréfringences; application à l'effet Maxwell des systèmes polydispersés.* Note de MM. **Joseph Leray**, **Gaston Scheibling** et **Charles Sadron**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On caractérise la lame biréfringente et la lame optiquement active équivalentes à l'ensemble de deux lames biréfringentes quelconques. Dans le cas des biréfringences faibles, on montre que la loi de composition se simplifie et conduit à effectuer une somme de vecteurs; on retrouve ainsi, par des considérations purement optiques les formules classiques de la théorie moléculaire de l'effet Maxwell des systèmes polydispersés.

1. On sait [1], [2] que l'ensemble de n milieux biréfringents est équivalent à une lame biréfringente associée à un milieu doué de pouvoir rotatoire. Ce théorème ayant des applications dans l'étude de l'effet Maxwell des solutions macromoléculaires, il était intéressant de chercher à expliciter les éléments du système équivalent.

2. On peut montrer que, si la lumière traverse les lames $L_1(\alpha, \gamma)$ puis $L_2(\beta, \delta)$ caractérisées par les angles de phase γ et δ et par l'orientation α et β des axes rapides, la lame biréfringente $L(\chi, \varphi)$ unique et le milieu R de rotation θ qui lui est associé dans l'ensemble équivalent, sont tels que

$$(1)\quad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\cos\delta \sin\gamma \sin 2\alpha + \cos\gamma \sin\delta \sin 2\beta - (1-\cos\gamma)\sin\delta \cos 2\alpha \sin 2(\alpha-\beta)}{\cos\delta \sin\gamma \cos 2\alpha + \cos\gamma \sin\delta \cos 2\beta + (1-\cos\gamma)\sin\delta \sin 2\alpha \sin 2(\alpha-\beta)},$$

$$(2)\quad \cos\varphi = \cos\gamma\cos\delta - \sin\gamma\sin\delta\cos 2(\alpha-\beta),$$

$$(3)\quad \operatorname{tg} 2\theta = \frac{(1-\cos\delta)(1-\cos\gamma)\sin 4(\alpha-\beta) - 2\sin\gamma\sin\delta\sin 2(\alpha-\beta)}{(1+\cos\delta)(1+\cos\gamma) + (1-\cos\delta)(1-\cos\gamma)\cos 4(\alpha-\beta) - 2\sin\gamma\sin\delta\cos 2(\alpha-\beta)}.$$

En permutant L_1 et L_2, on permute aussi L et R, θ changeant de signe. La relation

$$(4)\quad \operatorname{tg}(2\chi-\theta) = \frac{(1-\cos\gamma)\sin\delta\sin 2\alpha + (1-\cos\delta)\sin\gamma\sin 2\beta}{(1-\cos\gamma)\sin\delta\cos 2\alpha + (1-\cos\delta)\sin\gamma\cos 2\beta}$$

associée à (2) permet de déterminer $\sin(\varphi/2)$ et $2\chi - \theta$ par une construction graphique; en effet, on vérifie aisément que la somme des vecteurs ayant respectivement pour module $(1-\cos\gamma)\sin\delta$ et $(1-\cos\delta)\sin\gamma$ et pour azimut 2β et 2α est un vecteur de module $4\sin(\gamma/2)\sin(\delta/2)\sin(\varphi/2)$ et d'azimut $2\chi - \theta$.

3. Lorsque γ et δ sont petits (γ^2, δ^2 négligeables), θ qui est du deuxième ordre peut être négligé : l'ensemble équivalent aux deux lames ne dépend plus de l'ordre dans lequel celles-ci sont placées; (1), (4) et (2) se réduisent à

$$(5)\quad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\gamma\sin 2\alpha + \delta\sin 2\beta}{\gamma\cos 2\alpha + \delta\cos 2\beta},$$

$$(6)\quad \varphi^2 = (\gamma\sin 2\alpha + \delta\sin 2\beta)^2 + (\gamma\cos 2\alpha + \delta\cos 2\beta)^2.$$

Ces expressions peuvent facilement s'étendre à plus de deux constituants dont l'ensemble est biréfringent. Si les divers milieux ont même épaisseur, on peut remplacer l'angle de phase par la biréfringence, qui lui est proportionnelle : on retrouve alors, sans hypothèse sur le mécanisme moléculaire du phénomène, les expressions classiques ([3]) qui fournissent la biréfringence d'écoulement présentée par une solution polydispersée de particules ellipsoïdales rigides.

4. Dans l'approximation précédente, si l'on convient de représenter la lame i par le vecteur $\vec{\delta}_i$ de module δ_i et d'azimut $2\beta_i$ situé dans son plan, le vecteur $\vec{\delta}_0$, représentatif du milieu équivalent à la superposition de n milieux élémentaires, est donné par

$$\vec{\delta}_0 = \sum \vec{\delta}_i. \tag{7}$$

En effectuant les produits vectoriel et scalaire de $\vec{\delta}_0$ par lui-même, on obtient en effet les expressions suivantes, équivalentes à (5) et (6) :

$$\sum \delta_i \sin 2(\beta_0 - \beta_i) = 0; \qquad \sum \delta_i \delta_j \sin 2(\beta_i - \beta_j) = 0; \tag{8}$$

$$\sum \delta_i \delta_j \cos 2(\beta_i - \beta_j) = \delta_0^2; \qquad \sum \delta_i \cos 2(\beta_0 - \beta_i) = \delta_0. \tag{9}$$

5. La relation (7) permet, par exemple, de trouver graphiquement la biréfringence vraie d'une solution macromoléculaire en écoulement, à partir de l'effet global et des effets surajoutés (parasite, solvant) mesurés séparément.

Le résultat dépendant du gradient de vitesse G, l'évolution du phénomène en fonction de ce paramètre pourra être représentée par l'hodographe de $\vec{\delta}(G)$; inversement, la notation vectorielle laisse espérer une approche plus aisée de l'analyse des systèmes complexes (polydispersité).

([1]) H. Poincaré, *Théorie mathématique de la lumière*, Gauthier-Villars, Paris, 2, 1892, chap. 12.

([2]) R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Amer.*, 31, n° 1, 1941, p. 493.

([3]) Ch. Sadron, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 381.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre visible de la molécule* AuCa. Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de bandes de AuCa, signalé par Jean Ruamps (1), a été photographié dans des conditions plus favorables, grâce à un appareillage nouveau.

1. Le spectrographe, pour le visible et le proche infrarouge jusque 2,5 μ, utilise deux réseaux *Bausch et Lomb* de mêmes dimensions, interchangeables sur la plate-forme de l'appareil. Le premier a 2 160 traits/mm, sa plus grande luminosité correspond à 6 000 Å, on peut l'utiliser jusqu'à 8 000 Å; le second a 600 traits/mm, sa luminosité optimale, pour un angle de 28° 41′, correspond à 16 000 Å dans le premier ordre.

Les spectres sont mesurés par une échelle de cannelures graduée directement en cm^{-1} et contrôlée par les raies de lampes spectrales à gaz rares; ce contrôle a montré que l'échelle est exacte à quelque dix millièmes près, et sa graduation corrigée connue à 0,01 cm^{-1} près. C'est plus qu'il n'en faut pour pointer les raies de rotation les plus fines; il apparaît, d'autre part, très pratique de lire directement les nombres d'ondes sur un positif, avec une décimale caractéristique certaine.

Le tirage se fait avec translation du papier parallèlement aux raies sur le quart seulement de la hauteur du spectre : on est ainsi pratiquement certain de distinguer les fausses raies que peut produire une petite tache du négatif.

2. Un copeau de calcium, enveloppé dans une feuille d'or, est introduit dans le four de King et chauffé doucement dans l'argon; au rouge sombre, une réaction très vive se produit, accompagnée d'un important dégagement de chaleur : l'alliage est fondu, et forme une couche adhérente sur le fond et les parois du four. Par la suite, s'il est riche en or, il se rassemblera en globule sphérique.

Vers 1 600° apparaît d'abord un paquet d'une vingtaine de bandes, très intenses, dégradées les unes vers le violet, les autres vers le rouge, et rassemblées toutes entre 6 026 et 6 073 Å; elles présentent, à faible dispersion, l'allure d'un étroit ruban strié à bords nets. A 1 800°, d'autres rubans analogues ont apparu dans le jaune, formant le système C; un spectre continu s'étend de 6 100 à 6 300 Å environ; il se prolonge par des bandes (système B) d'abord floues, puis de plus en plus nettes quand la longueur d'onde augmente; enfin, à partir de 6 500 Å, d'autres bandes (système A) s'intercalent entre les précédentes. Toutes sont dégradées vers le violet. A 2 000°, le système C s'est prolongé jusque dans le vert, où il rejoint les premières bandes de Au_2 qui apparaissent; le système B peut être suivi à faible dispersion jusqu'à 7 370 Å, le système A jusqu'à 8 150 Å. Enfin quatre têtes A′ très faibles doivent peut-être être rattachées au système A. Au-delà de 2 000°, les bandes disparaissent par manque de

contraste dans la région 6 000-7 000 Å, sans qu'il soit possible d'en observer de nouvelles dans le reste du spectre visible.

D'autre part, lors des recherches systématiques de spectres d'absorption dans l'ultraviolet menées l'an dernier ([2]), le résultat fut négatif en ce qui concerne AuCa, AuSr et AuBa.

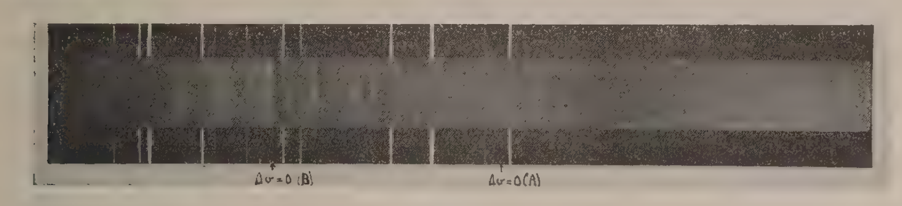


Fig. 1.

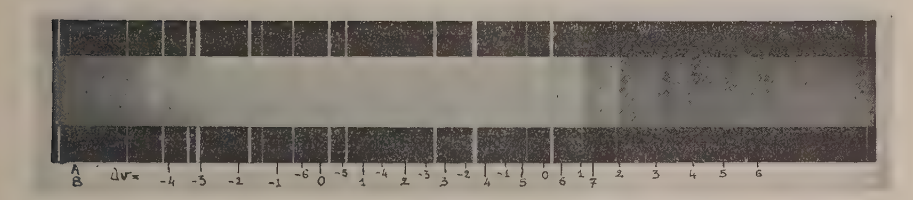


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Les systèmes rouges A et B de AuCa à 1800 et à 2 000° C environ. Spectre d'étalonnage : néon.

3. A faible dispersion, les deux systèmes rouges A et B se présentent comme des suites de bandes à peu près équidistantes; cependant, une mesure plus précise montre que la distance entre deux têtes successives, partant de 180 à 190 cm^{-1}, augmente, atteint le même maximum 220 cm^{-1} pour les deux systèmes, ce maximum correspondant aux bandes les plus nettes et les plus intenses, puis décroît jusqu'à sa valeur initiale. Une représentation graphique montre qu'à la précision des mesures, la différence entre deux intervalles consécutifs est constante : 10 cm^{-1} du côté violet, 4 cm^{-1} du côté rouge.

A grande dispersion, on constate d'abord que la structure de rotation est si compliquée et si étendue que les têtes, relativement pâles et mêlées aux raies de rotation de la bande précédente, sont difficilement identifiables; du moins ne peut-on les pointer avec précision. Les plus nettes sont groupées, il s'agit probablement de séquences extrêmement serrées; on distingue dans chaque bande une branche P, pâle et courte, et une branche Q, intense et s'étendant très loin vers les courtes longueurs d'onde.

Si l'on admet que le spectre à faible dispersion a fourni pour chaque séquence la position approchée de la transition entre les niveaux les plus bas, on peut écrire les formules

$$\nu = \nu_{00} + 219v' - 5v'^2 - (221{,}8v'' - 2v''^2),$$

$$\nu_{00} = 14\,284{,}7 \quad \text{(système A)} \quad \text{et} \quad 15\,024{,}05 \quad \text{(système B)}.$$

Cette formule pourra probablement être améliorée après le dépouillement complet du système C, s'il a un niveau commun; on utilisera aussi les têtes Q repérées avec une certitude suffisante. Si toutefois on extrapole ces données provisoires pour obtenir un ordre de grandeur des énergies de dissociation, on trouve : pour l'état inférieur X : 6 100 cm^{-1}, soit 0,76 eV; pour les états supérieurs A et B, à partir de leur propre minimum d'énergie une valeur moyenne de 2 400 cm^{-1}, soit 0,30 eV. On peut remarquer qu'entre les deux états $^2S_{1/2}$ et $^2D_{5/2}$ de l'atome d'or, la différence d'énergie est 9 161 cm^{-1}, du même ordre de grandeur que la différence (environ 11 000 cm^{-1}) des énergies de dissociation calculées pour l'état X et pour les états supérieurs.

La figure 3 montre un positif de la bande (0, 0) du système B : tête P : 15 020,81 cm^{-1}, tête Q : 15 024,05 cm^{-1}, la plus nette des bandes

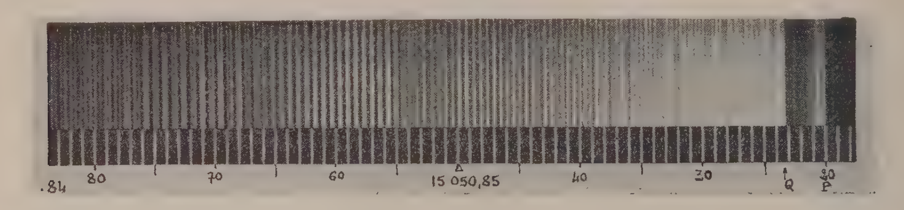


Fig. 3. — Bande (0, 0) du système B de AuCa.
L'échelle en nombres d'ondes est le spectre cannelé d'un étalon Perot-Fabry de 5 mm d'épaisseur.

du spectre rouge. Exceptionnellement, aucune autre ne la recouvre, et il semble même, qu'après 15 050 cm^{-1}, on n'observe plus les branches P et R; les anomalies périodiques de la structure de rotation seraient, non des discordances entre deux branches différentes, mais plutôt peut-être une série de perturbations.

4. Ce spectre présente une analogie indiscutable avec les systèmes A et B de AuMg, observés par J. Ruamps [1]. On observe aussi pour AuBa une série de douze séquences serrées très analogues, dont la tête (0, 0) serait à 21 810 cm^{-1}, l'intervalle entre séquences étant de l'ordre de 150 cm^{-1}. Enfin, un système analogue de Au Sr, avec des têtes doubles, et certaines têtes floues, s'étend dans l'extrême rouge de 6 500 à 7 500 Å.

Le fait que, pour AuCa comme pour AuMg, l'intervalle entre niveaux, tant supérieurs qu'inférieurs, des deux principaux systèmes, est à peu près le même, confirme l'impression qu'il s'agit de transitions $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$, les deux sous-niveaux Π étant nettement séparés.

(*) Séance du 6 mars 1961.
(1) J. Ruamps, *Annales de Physique*, 4, n° 9, 1959, p. 1111.
(2) J. Schiltz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 682.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Observation du deuxième système positif de l'azote dans les réactions de l'azote atomique avec quelques amines aliphatiques. Attribution au niveau* (5, 5) *d'une nouvelle bande identifiée.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Louis Marsigny** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Le deuxième système positif de l'azote est observé dans les émissions que donnent les amines aliphatiques avec des atomes libres d'azote. Il semblerait que cette émission permette d'attribuer aux bandes (3, 3), (4, 4) et 5, 5), cette dernière bande n'ayant pas encore été signalée, certaines des émissions d'un groupe de bandes non identifiées, observé récemment (3), en l'absence du deuxième système positif de l'azote, dans d'autres émissions obtenues avec l'azote actif.

Une étude spectroscopique nous a permis récemment de caractériser, dans certaines flammes atomiques, les émissions des radicaux NH($^3\Pi$ — $^3\Sigma$) — CN($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$) — CH ($^2\Delta$ — $^2\Pi$) (1). Ces investigations ont été reprises en faisant réagir l'azote actif sur une plus grande variété de composés avec des temps de pose plus longs.

En dehors des émissions signalées précédemment, l'examen des spectres réalisés nous permet d'observer la présence :

A. du système ($^2\Sigma$ — $^2\Pi$) de CH dont il semble possible d'affirmer la présence au voisinage de 3 889 Å, malgré l'importante émission de la bande (0, 0) du système ($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$) de CN dans cette région, grâce à l'observation partielle de sa structure rotationnelle;

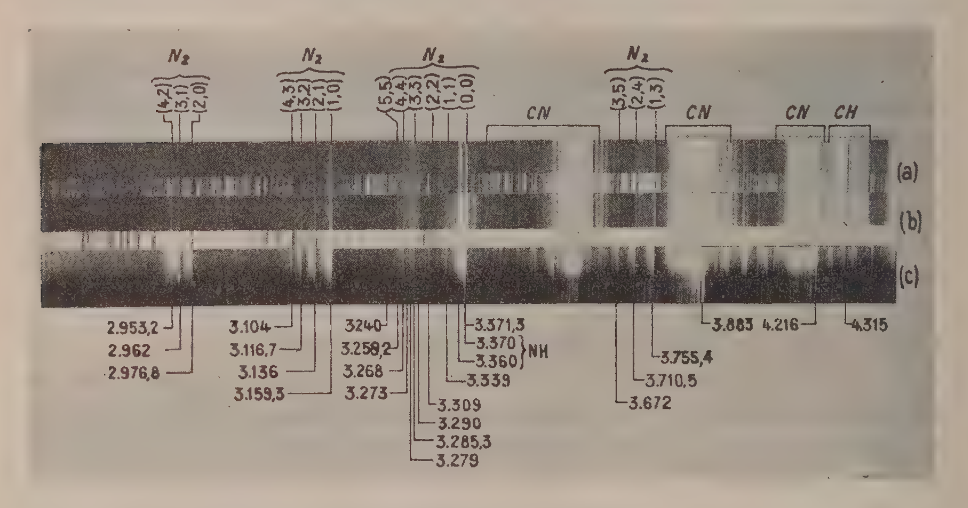
B. du deuxième système positif de l'azote ($C\,^3\Pi_u$ — $B\,^3\Pi_g$) dont la bande (0, 0) située à 3 371,3 Å, est en partie confondue avec la bande (1, 1) de NH ($^3\Pi$ — $^3\Sigma$). Les émissions caractéristiques de cette transition sont actuellement bien connues et par comparaison avec le spectre 1 *c* leur présence dans les spectres des flammes d'amines aliphatiques ou de diméthylhydrazine, et d'azote activé, s'avère indiscutable (2), (3), (4).

Il est possible d'admettre actuellement que l'émission de cette transition soit liée à la présence d'atomes ou de molécules métastables (H, NH, CH) qui joueraient un rôle important dans la recombinaison catalytique des atomes d'azote à l'état fondamental (^4S) (4), (5). Il a été d'autre part, montré récemment par deux d'entre nous et P. Goudmand que la présence d'hydrogène atomique au sein de la luminescence de Lewis-Rayleigh (premier système positif de l'azote) était un facteur favorable à la production de molécules N_2 dans l'état $C\,^3\Pi_u$, grâce à la formation intermédiaire du radical NH dans un état d'énergie vibrationnelle élevé (5).

La présence du deuxième système positif de l'azote dans ce travail semble confirmer cette hypothèse, énoncée d'ailleurs précédemment (6), puisque d'une part les amines et certainement la diméthylhydrazine, sont des donneurs d'hydrogène (7), (8) et que d'autre part, le radical NH intervient dans les processus réactionnels;

C. du groupe de bandes situées entre 3 257 et 3 291 Å, identique à celui que Jennings et Linnett ont observé récemment, sans parvenir à en préciser l'origine dans les flammes d'azote actif et d'un certain nombre de corps et en l'absence complète, semble-t-il, des émissions caractéristiques du deuxième système positif de l'azote ([9]). Il apparaît possible d'y caractériser un certain nombre de bandes dont l'orientation est difficile à préciser, mais dont les têtes les plus apparentes se situent aux longueurs d'onde suivantes : 3 259, 3 268, 3 285 et 3 291 Å.

A l'appui de ces observations, et en particulier du deuxième système positif de l'azote, il est possible d'attribuer les émissions dont les têtes des bandes sont situées respectivement à 3 285 et 3 268 Å, aux bandes (3, 3)



(*a*) Flamme, azote activé (excès)—$(C_2H_5)_3N$;
(*b*) Flamme normale, azote activé—$(C_2H_5)_3N$;
(*c*) Spectre de la décharge électrique dans $(CH_3)_2N—NH_2$.

et (4, 4) de la séquence ($v' - v'' = 0$) de ce deuxième système positif de N_2. L'émission des bandes (1, 1) et (2, 2) de cette séquence, situées respectivement à 3 339 et 3 309 Å, ne sont observées ni dans les flammes d'amines aliphatiques ou de diméthylhydrazine et d'azote activé, ni dans le spectre de la décharge à travers la diméthylamine. Pearse et Gaydon signalent toutefois que leur intensité peut varier considérablement selon les conditions d'excitation, et qu'elles peuvent être extrêmement faibles lorsque de l'azote pur est utilisé.

En utilisant d'autre part les données vibrationnelles de la molécule N_2, dans les états $C\,^3\Pi_u$ et $B\,^3\Pi_g$, pour le calcul de la fréquence de la tête de bande (5, 5) du deuxième système positif de N_2, nous obtenons $\nu_{(5,5)}$ calculée $= 30\,673\ \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{(5,5)}$ calculée $= 3\,260,2$ Å, ce qui correspond d'une manière satisfaisante avec la valeur mesurée qui est 3 259,2 Å.

L'énergie de dissociation de la molécule N_2 à l'état $C\,^3\Pi_u$ est

de 2,29 eV (18 476 cm^{-1}), la limite de dissociation de cet état étant à 107 460 cm^{-1}. Bien que touché par la prédissociation dont la limite est située à 97 970 ± 70 cm^{-1} ([10]) le cinquième niveau vibrationnel de l'état $C\,{}^3\Pi_u$, s'il existe, est situé assez loin de la limite de dissociation. Dans ces conditions, une transition à partir de ce niveau semble possible et l'identification de la bande située à 3 259,2 Å avec la bande (5, 5) de la transition ($C\,{}^3\Pi_u$ — $B\,{}^3\Pi_g$) paraît vraisemblable.

Une étude de la structure rotationnelle nous permettra de confirmer éventuellement cette hypothèse.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) G. Pannetier, H. Guenebaut et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1670.

(2) R. Mecke et Pr. Lindau, *Phys. Z.*, 25, 1924, p. 277.

(3) D. Coster, F. Brons et Van der Ziehl, *Z. Phys.*, 86, 1933, p. 411.

(4) N. R. Tawde et D. D. Desai, *Proc. Nat. Inst. Sc.*, 23, 1957, p. 119.

(5) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1480.

(6) G. Pannetier, P. Goudmand, H. Guenebaut et L. Marsigny, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 959.

(7) C. F. Cullis et D. J. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 1317.

(8) C. F. Cullis et B. A. Khokhar, *7th Symposium Int. on Combust.*, p. 171.

(9) K. R. Jennings et J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1737.

(10) A. G. Gaydon, *Dissociation Energies*, 2e éd. Chapman and Hall Ltd, chap. VI et IX.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Anomalies dans les distributions angulaires de particules α diffusées inélastiquement par le fer* 56 *et le nickel* 58. Note (*) de MM. **René Beurtey**, **Philippe Catillon**, **Robert Chaminade**, Mlle **Monique Crut**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **André Papineau**, **Jean Saudinos** et **Jacques Thirion**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des distributions angulaires des α diffusés inélastiquement par ^{56}Fe et ^{58}Ni a montré que la théorie de Blair ne permettait pas d'obtenir la parité des niveaux peu excités, contrairement à ce qui se passe pour les niveaux les plus fortement excités. Ceci suggère que les deux mécanismes d'excitation soient différents.

Une étude préalable (1), (2), (3) a montré que les distributions angulaires des particules α associées aux niveaux les plus fortement excités par (α, α') (respectivement 2^+ et 3^-) présentent les caractères essentiels prédits par Blair dans sa théorie de diffusion inélastique diffractionnelle (4). Le fait que les niveaux, d'énergie comprise entre celle du 1er niveau 2^+ et du niveau 3^- précédemment cités soient moins facilement excités que ces derniers, suggère que les deux mécanismes d'excitation peuvent être différents. Ceci se reflète dans nos expériences, par des distributions angulaires de particules α correspondantes qui ne peuvent plus être interprétées par la théorie de Blair. Une application directe de cette théorie attribuerait en effet la mauvaise parité à certains de ces niveaux.

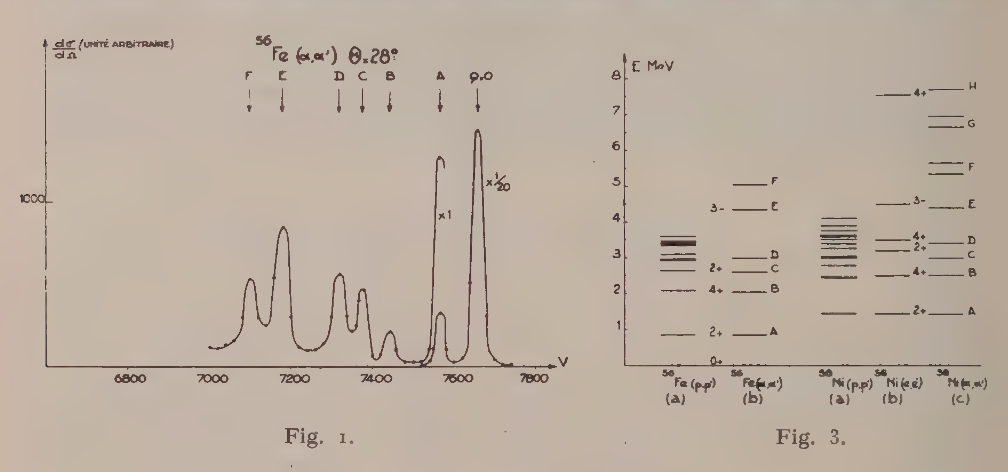


Fig. 1.

Fig. 3.

Le système de détection décrit ailleurs (5) a une résolution en énergie de 0,6 %. Les cibles d'isotopes séparés de 2-3 mg/cm² étaient obtenues au séparateur de Harwell. La figure 1 donne un exemple de spectres d'énergie de particules α émises à un angle donné. La figure 2 montre les distributions angulaires des particules α associées aux différents niveaux représentés sur la figure 1 ainsi que les sections efficaces relatives d'excitation de ces

niveaux. La figure 3 est un tableau récapitulatif des niveaux excités par (p, p') (6), (7), (e, e') (8), (9) et (α, α'). Les spins indiqués sont ceux établis avec quasi-certitude par radioactivité, diffusion (e, e') ou mesure de corrélations.

Comparant les distributions angulaires de la figure 2 au modèle de Blair, on attribuerait une parité paire aux niveaux A, C, F, tandis que les niveaux B, D, E, G, auraient la parité impaire.

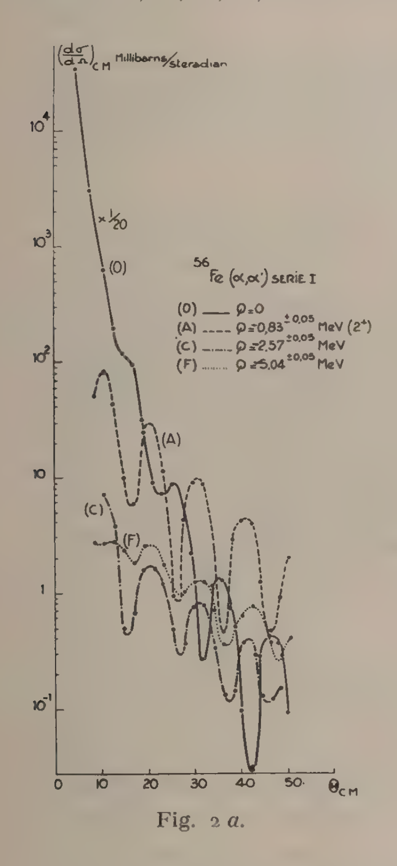


Fig. 2 *a*.

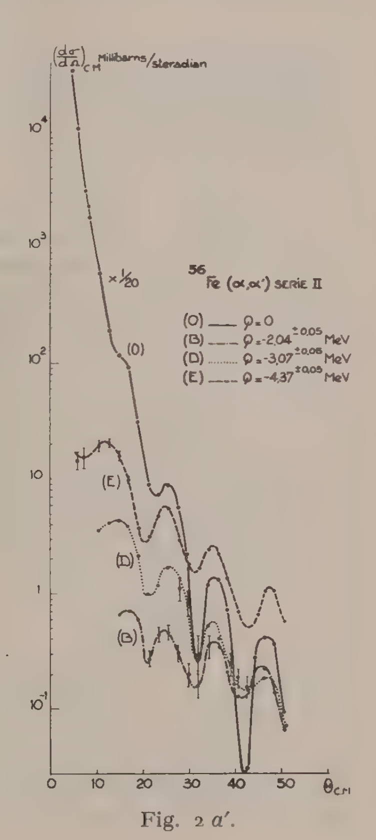


Fig. 2 *a'*.

Nous reportant à la figure 3 nous voyons que l'attribution de parité est exacte pour les niveaux les plus fortement excités (A et E), pour le niveau C de ^{56}Fe et vraisemblablement pour le niveau C de ^{58}Ni [en l'identifiant avec le niveau 2^+ obtenu par (e, e'), la différence d'énergie entre les deux mesures étant compatible avec les erreurs expérimentales].

Par contre les niveaux B de ^{56}Fe (2,04 MeV) et de ^{58}Ni (2,48 MeV) sont, contrairement à ce que prévoit l'application directe de la théorie de Blair, des niveaux de parité paire. Ces niveaux sont 4^+ et seraient dus à une excitation à deux phonons (8), (10). Ceci est en bon accord avec le fait qu'ils sont moins fortement excités par (α, α') que les niveaux dus à un phonon comme le premier niveau 2^+. De même la distribution angulaire associée

au niveau D de ^{56}Fe qui vraisemblablement s'apparente au niveau à 3,5 MeV de la diffusion (*e*, *e'*) ne présente pas le caractère de phase attendu.

De cette analyse, on voit qu'on peut appliquer la théorie de Blair aux niveaux les plus fortement excités A (premier niveau 2^+) et E (3^-). Pour les autres, tels que les niveaux B où l'on a affaire à une excitation à deux phonons, elle n'est plus applicable, suggérant non plus une excitation directe des niveaux mais un processus de double excitation [11].

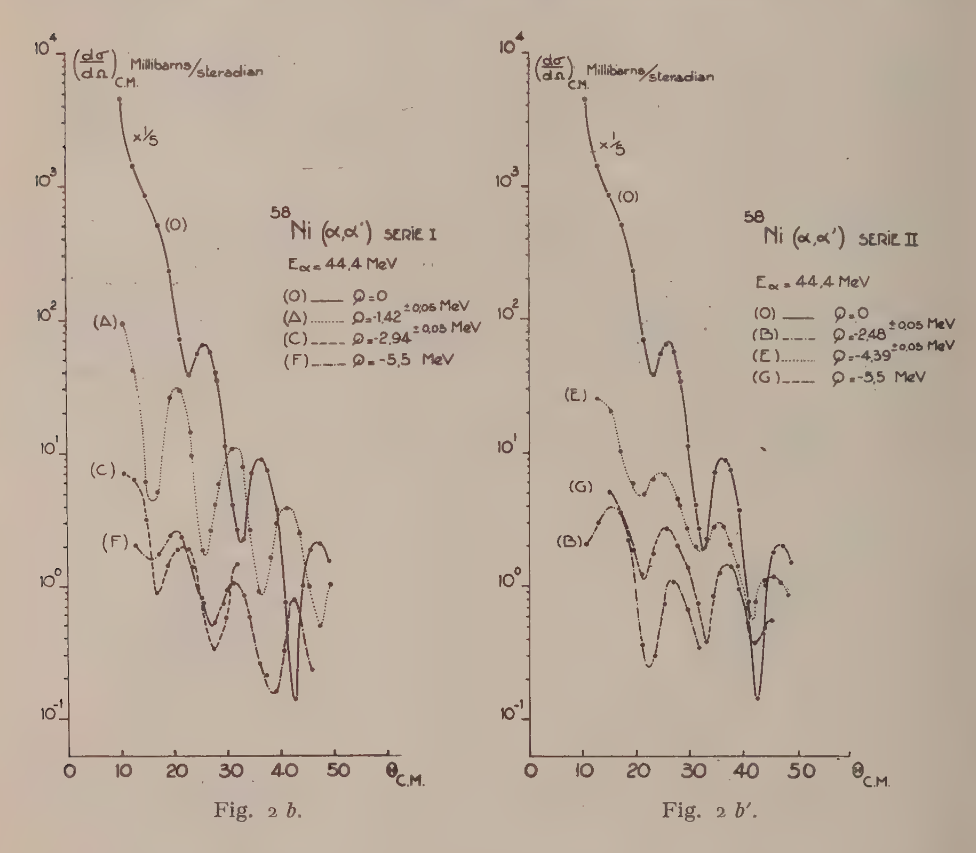


Fig. 2 *b*. Fig. 2 *b'*.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) D. K. McDaniels et J. S. Blair, *Nuclear Phys.*, 17, 1960, p. 614.

(2) R. Beurtey, P. Catillon, R. Chaminade, M. Crut, H. Faraggi, A. Papineau, J. Saudinos et J. Thirion, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 339.

(3) M. Crut, D. R. Sweetman et N. S. Wall, *Nucl. Phys.*, 17, 1960, p. 655.

(4) J. S. Blair, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 928.

(5) R. Chaminade, M. Cros, A. Papineau et J. Saudinos, *Nucl. Instr.* (sous presse),

(6) M. Mazari, A. Sperduto et W. W. Buechner, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 365.

(7) C. H. Paris et W. W. Buechner, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 1957, p. 61, U 11.

(8) H. Crannell, R. Helm, H. Kendall, J. Oeser et M. Yearian (sous presse).

(9) J. B. Bellicard, Communication privée.

(10) K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson et A. Winther, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.

(11) J. S. Blair, Communication indirecte.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Origine d'un rayonnement γ intense lié à l'absorption de neutrons lents par l'uranium* 235. Note (*) de MM. **Francis Netter, Charles Corge, Jean Julien, Vinh-Dinh Huynh** et **Joseph Morgenstern**, présentée par M. Francis Perrin.

Le rayonnement γ de 4,49 MeV observé à Chalk-River dans l'absorption des neutrons lents par ^{235}U a été étudié en sélectionnant les neutrons par la méthode du temps-de-vol et en distinguant ainsi les résonances où prédomine la capture radiative. Il apparaît que le spectre des rayonnements γ de capture radiative des neutrons dans ^{235}U présente vers 4,5 MeV une composante intense.

Bartholomew et Campion (1) ont mis récemment en évidence la présence dans le spectre de rayonnements γ émis par un échantillon de ^{235}U soumis à l'action des neutrons d'une pile atomique, d'une composante anormalement intense à l'énergie de 4,49 MeV. Ces mesures sont effectuées avec un pouvoir de résolution élevé, mais elles ne permettent pas de distinguer entre les rayonnements associés instantanément à l'absorption d'un neutron par ^{235}U, qu'il s'agisse d'une capture radiative ou d'une fission, et ceux, différés, émis par les divers produits de fission qui s'accumulent dans l'échantillon. Les auteurs attribuent le rayonnement de 4,49 MeV observé à la radioactivité de ^{90}Rb, tout en n'observant pas dans les mêmes proportions les autres rayonnements de ^{90}Rb et ^{87}Br à des énergies différentes.

Pour mettre à l'épreuve cette interprétation, nous avons essayé d'étudier les rayonnements γ émis lors de l'absorption dans ^{235}U des neutrons sélectionnés par temps-de-vol à l'accélérateur linéaire de Saclay. Les mesures analogues à celles poursuivies sur les matériaux non fissiles (2) ne permettent qu'une sélection relativement grossière de l'énergie des rayonnements γ mais elles donnent la possibilité d'observer des pics de résonances, les uns relatifs à des niveaux où la fission est au moins aussi intense que la capture radiative (résonances produites par des neutrons d'énergie 8,79 ou 19,3 eV) et les autres au contraire, relatifs à des niveaux où la capture radiative prédomine (résonances produites par des neutrons de 4,84 ou 11,65 eV) ainsi que des pics dans des cas intermédiaires (comme la résonance due aux neutrons de 12,4 eV). Par ailleurs les rayonnements γ émis par les produits de fission sont englobés dans le comptage de bruit de fond entre les pics de résonance, car ils ne sont pas liés au temps-de-vol des neutrons. La résolution dans ces mesures de temps-de-vol est voisine de 0,07 μs/m.

L'échantillon utilisé n'était que de l'oxyde d'uranium enrichi à 20 % en ^{235}U. La présence de quantités importantes de ^{238}U n'est pas un

obstacle essentiel compte tenu de la faible énergie de liaison des neutrons dans ^{238}U (4,63 MeV) et de l'analyse par temps-de-vol. La disparition ou l'apparition des résonances dues à l'absorption des neutrons dans ^{238}U constitue un bon repère pour la discrimination énergétique des rayonnements γ. Ceux-ci sont analysés dans un cristal d'iodure de sodium activé au thallium de 12,5 cm de diamètre sur 15 cm d'épaisseur associé à un photomultiplicateur Dumont 6363. Les impulsions après amplification convenable sont sélectionnées par deux analyseurs d'amplitude à un canal avant d'être enregistrées dans deux sélecteurs de temps-de-vol à 1000 canaux. L'analyse en amplitude est régulièrement contrôlée à l'aide du rayonnement de 4,43 MeV émis par une source Po-Be (avec une résolution de 9 % à mi-hauteur du pic). Le cristal est protégé des neutrons diffusés par une couche de ^{10}B.

La sélection en amplitude est effectuée simultanément ou successivement sur les bandes d'énergie suivantes : 4,25-4,65 MeV, 4,7-5,2 MeV, 3,2-3,7 MeV, supérieure à 5,2 MeV.

L'étude du comptage entre les résonances met en évidence l'augmentation relative de ce comptage avec la durée de l'expérience (accumulation des produits de fission) mais démontre, en mesurant l'intensité immédiatement après un arrêt de l'accélérateur, qu'on ne peut pas rendre compte (il s'en faut d'un ordre de grandeur) de ce comptage par les activités de relativement longue période (de l'ordre de la seconde ou davantage). Il s'agit surtout de rayonnements instantanés ou de très courte période.

En revanche l'intensité dans les pics de résonance favorise bien les rayonnements γ dans la bande d'énergie 4,25-4,65 MeV par rapport à ceux de la bande 4,7-5,2 MeV, ceci spécialement pour les résonances où la capture prédomine. Malgré une faible précision statistique, des différences significatives apparaissent entre les deux types de résonances. A titre d'exemple le tableau suivant illustre ces variations exprimées à un facteur constant près.

Résonance (eV).	$\frac{\text{Intensité détectée entre 4,25 et 4,65 MeV}}{\text{Intensité détectée entre 4,7 et 5,2 MeV}}$.
4,84	3,5 (± 30 %)
8,79	1,5 (± 10 »)
11,65	3 (± 20 »)
19,3	1,7 (± 10 »)

En conclusion il paraît raisonnable d'expliquer les résultats obtenus à Chalk-River par la conjonction de deux effets :

1° L'existence certaine de rayonnements émis par quelques produits de fission.

2° Une brusque montée du spectre des rayonnements γ de capture radiative vers 4,5 MeV. Il est vraisemblable que ce spectre ne comporte

au-dessus de 4,7 MeV que des composantes peu intenses et que la première raie intense due à la capture radiative se situe vers 4,5 MeV. L'évaluation de son intensité serait dans le cas des mesures de Bartholomew et Campion rendue impossible à cause de la contribution de ^{90}Rb qui s'y superposerait.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) G. A. Bartholomew et P. J. Campion, *Symposium sur la Recherche physique avec des neutrons de pile*, A. I. E. A., Vienne, octobre 1960.

(2) J. Julien, C. Corge, V.-D. Huynh, F. Netter et J. Simic, *J. Phys. Rad.*, **21**, 1960, p. 423.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Une expérience de double résonance quadripolaire.* Note (*) de M. **Lucien Guibé**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons précédemment rapporté l'observation des résonances quadripolaires pures dans la 4-picoline [1].

Dans ce corps, comme dans la pyridine, le facteur d'asymétrie du gradient de champ électrique prend une valeur élevée (0,34) qui nous a laissé espérer observer la transition entre les deux niveaux A et B [2], considérée jusqu'ici comme inobservable [3] : nous avons pu observer la raie correspondante dans la 4-picoline en 1960 [4].

Ici, nous étudions chacune de ces résonances pendant qu'un champ radiofréquence auxiliaire en sature une autre. On peut prévoir le résultat d'une telle expérience en utilisant la théorie du maser à trois niveaux [4]. Cependant, on ne peut obtenir qu'une prévision de caractère qualitatif, car la connaissance exacte des populations des différents niveaux exigerait celle des mécanismes de relaxation entre ces niveaux, qui ne sont pas connus dans le cas présent.

Les schémas suivants permettent d'illustrer ces prévisions :

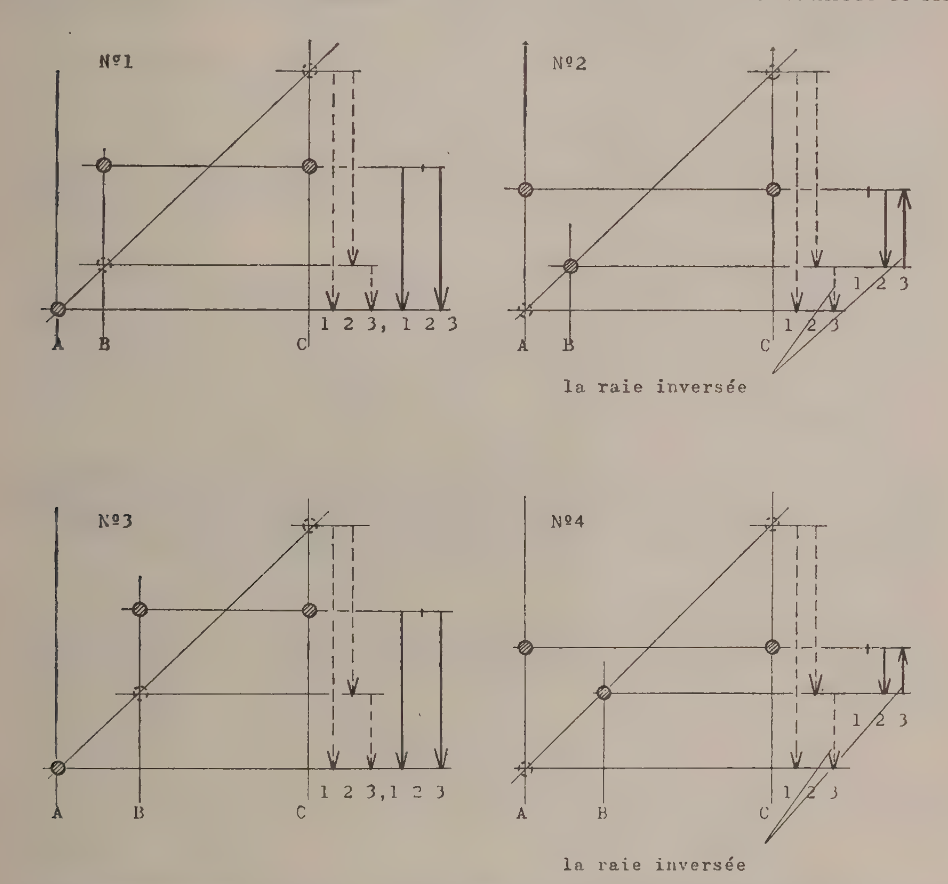
Sur trois droites verticales on porte trois points d'ordonnées proportionnelles aux différences de population des niveaux en l'absence de tout champ radiofréquence, les écarts entre les abscisses de ces droites sont aussi proportionnels à ces différences de population, de sorte que les trois points sont alignés. Puis on porte les points correspondants à la saturation d'une transition (B-C, par exemple dans le cas du schéma nº 1) : le point A n'est pas modifié, les points B et C ont alors une ordonnée commune, moyenne de celles qu'ils avaient précédemment, la saturation correspondant à l'égalisation des populations des niveaux entre lesquels elle a lieu.

L'expérience confirme les résultats attendus :

Le cas le plus frappant est celui du renforcement de la raie $\nu_3 = 755$ kHz par saturation de la transition B-C correspondant à la raie $\nu_2 = 2{,}932$ MHz; c'est le cas des schémas 1 et 3, où la longueur des vecteurs « pointillés » et « pleins » proportionnels aux différences de population indiquent les intensités des raies de résonance en l'absence et en présence du champ de saturation.

On peut alors se demander s'il n'est pas possible, en saturant la raie $\nu_1 = 3{,}688$ MHz (transition A-C) d'observer un signal d'émission correspondant au changement de signe des différences de populations entre les niveaux A et B. En l'absence de données précises sur les mécanismes de relaxation, on peut considérer que l'inverse des temps de relaxation (ou les probabilités de transition sous l'influence des mouvements de torsion qui contribuent à la relaxation), variant comme le carré de la fréquence

de résonance quadrupolaire ([6]), l'écart entre les populations des niveaux A et B se trouve être supérieur à celui que fournirait une répartition proportionnelle aux différences d'énergies. C'est pourquoi nous avons ajouté aux schémas 1 et 2 les schémas 3 et 4 où l'écart entre les ordonnées et les



Dans les deux schémas du haut, les différences de populations en l'absence de tout champ radiofréquence sont proportionnelles aux différences d'énergie des niveaux correspondants; dans les deux schémas du bas elles correspondent à une répartition plus probable selon les théories de la relaxation (écart entre les populations des niveaux A et B plus grand que dans le cas des schémas 1 et 2).

Les schémas *de gauche* correspondent à la saturation de la raie $\nu_2 = 2{,}932$ MHz (transition B-C); ceux de droite correspondent à la saturation de la raie $\nu_1 = 3{,}688$ MHz (transition A-C).

A droite de chaque schéma, les flèches indiquent les intensités des raies en l'absence et en présence du champ de saturation.

Les lettres A, B, C, repèrent les niveaux et les chiffres 1, 2, 3, les raies ν_1, ν_2, ν_3.

abscisses de A et B ont été augmentés : on peut alors voir que l'inversion de signe obtenue conduit à un signal de l'ordre de grandeur ou inférieur au signal en l'absence de champ de saturation; ce qui explique que nous n'ayons pas pu l'observer.

L'analyse précédente rend aussi compte de la différence observée entre les atténuations des raies $\nu_2 = 2{,}932$ MHz et $\nu_1 = 3{,}688$ MHz, atténuations respectives de 0,7 et 0,9 fois l'intensité en l'absence de champ de saturation, différence qui apparaît en comparant les schémas 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part.

L'état polycristallin de l'échantillon entraîne une réduction de l'efficacité de la saturation par suite de l'intervention d'un terme en $\cos\theta$ où θ est l'angle entre l'axe du gradient de champ électrique et le champ radiofréquence de saturation. Cet effet peut être négligé car le dispositif expérimental permet d'appliquer une intensité radiofréquence suffisante pour atteindre la saturation.

Dans la 4-picoline, les temps de relaxation sont de l'ordre de grandeur de la seconde et la largeur de raie est du type inhomogène, de sorte qu'on peut saturer la raie sans l'élargir de façon décelable. Il en résulte que le dédoublement de la raie, lié à la finesse de celle-ci et à la fréquence (80 Hz) de balayage du spectrographe, subsiste inchangé en présence de la saturation.

Les résonances sont observées avec un spectrographe de Pound et Watkins à modulation de fréquence équipé d'un dispositif de double irradiation, qui sera décrit dans une lettre au *Journal de Physique*.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. Guibé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3014.

(2) On rappelle que pour un noyau de spin 1 l'hamiltonien d'interaction quadripolaire admet les états propres suivants (3) :

$$\text{A : } E = (1+\eta)K, \qquad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_{-1});$$

$$\text{B : } E = (1-\eta)K, \qquad \psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_{-1});$$

$$\text{C : } E = -2K, \qquad \psi_C = \psi_0.$$

(3) P. A. Casabella et P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1182.

(4) L. Guibé, *Colloque Ampère*, Pise, 1960.

(5) N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 324.

(6) Das et Hahn, supplement I to *Solid State Physics*, Academic Press, Inc., 1958.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité*,
33, *avenue du Général-Leclerc*, *Fontenay-aux-Roses*, Seine, P. B. n° 9.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des protons de la poudre de diphényl-picryl-hydrazyl par saturation de la résonance électronique en champ faible.* Note (*) de M. **You-Hing Tchao**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — L'effet Overhauser sur les protons du (D. P. P. H.) diphényl-picryl-hydrazyl, cristallisé dans le benzène a été déjà étudié en champ directeur fort (3 300 Oe) d'une part ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), et en champ très faible d'autre part ([5]). Je décris ici des expériences où le champ directeur est de 19,3 Oe (fréquence électronique, $\nu_e = 54$ MHz; fréquence nucléaire; $\nu_n = 82$ kHz). J'ai adopté ces conditions expérimentales pour éviter :

a. les phénomènes parasites (effet à « plusieurs quanta ») que nous avions observés ([1]) en champ fort;

b. la superposition des raies électronique et nucléaire de même fréquence inévitable en champ directeur très faible ([5]).

De plus, il est facile de réaliser un générateur de forte puissance à 54 MHz (120 w). Pour chaque valeur de la puissance, j'ai enregistré le signal nucléaire (82 kHz) et le signal électronique (54 MHz) et j'ai mesuré leur largeur et leur amplitude. J'ai aussi enregistré le signal électronique à 82 kHz (champ directeur nul) et sa comparaison avec le signal nucléaire de même fréquence me permettait de mesurer directement le coefficient de fuite ([6]), $f = 1 - T_1/(T_1)_0$ (T_1, temps caractérisant la relaxation des noyaux par l'intermédiaire des électrons; $(T_1)_0$, temps caractérisant les autres modes de relaxation.). D'autre part, les déplacements « paramagnétiques » ([7]) décelés en champ élevé et qui sont proportionnels au champ directeur, deviennent négligeables dans un champ directeur $H_0 = 19,3$ Oe, on peut donc obtenir une vraie largeur de la raie nucléaire de D. P. P. H.

2. Appareillage (*fig.* 1).

3. Résultats obtenus (*fig.* 2, 3 et 4). — Lorsque le niveau de l'émetteur de puissance est très faible $\left(H_1 \ll H_{1s} = 1/\gamma_e\sqrt{T_1T_2}\right)$ la raie nucléaire à 82 kHz est inobservable, et la raie électronique de même fréquence a une largeur de 1,1 Oe; le rapport signal/bruit est de 25 environ; la raie électronique à 54 MHz a pour largeur $\Delta H_E = 1,18$ Oe. Lorsqu'on augmente le niveau de l'émetteur ($H_1 = 0,33$ Oe) la raie nucléaire à 82 kHz apparaît puis est amplifiée progressivement. En même temps la raie électronique 54 MHz s'élargit ($H_E = 1,2$ Oe) et son amplitude décroît de 20 % environ. Les deux raies ont d'abord sensiblement la même largeur (pour $H_1 = 0,66$ Oe, $\Delta H_N = 1,34$ Oe, $\Delta H_E = 1,33$ Oe). L'amplitude de la raie nucléaire croît rapidement dans la région $0,66 \text{ Oe} < H_1 < 1,33$ Oe, puis elle atteint un palier et sa largeur se stabilise à $\Delta H_N = 2,1 \pm 0,1$ Oe, tandis que l'amplitude de la raie électronique 54 MHz continue à décroître

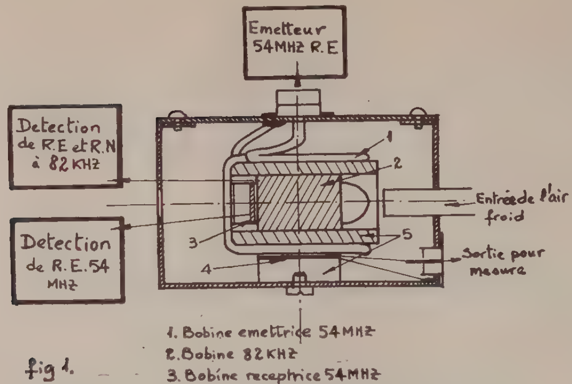


fig 1.

fig. 3.

A_N signal/Bruit

A_E

⊗ : l'amplitude A_N de la raie nucleaire 82 KHz

⊠ : l'amplitude A_E de la raie electronique 54 MHZ.

H_1 oe

fig. 2

$H_1 = 0,66$ oe

$\Delta H_N = 1,34$ oe

$H_1 = 1$ oe

$\Delta H_N = 2,03$ oe

fig. 4

ΔH_N oe

ΔH_E oe

⊗ : largeur ΔH_N entre points d'inflexion de la courbe d'absorption nucleaire à 82 KHZ

⊠ : largeur ΔH_E entre points d'inflexion de la courbe d'absorption électronique à 54 MHZ.

H_1 oe

uniformément et sa largeur ΔH_E continue à croître et devient très supérieure à ΔH_N.

4. Discussion. — *a. Amplification du signal nucléaire* (*fig.* 3). — L'effet observé est une amplification du signal d'absorption nucléaire sans retournement. Il s'agit donc de l'effet Overhauser proprement dit, ce qui confirme la nature « scalaire » du couplage électron-noyau. Le fait que le signal nucléaire atteigne un palier indique que la saturation de la raie électronique était complète et que j'ai atteint l'effet Overhauser maximal. Mais l'intérêt principal de cette expérience est de nous avoir mené à comparer l'intensité du signal nucléaire maximal à celle du signal électronique de même fréquence; ces deux intensités sont égales. Il en résulte ([6]) qu'on a obtenu la valeur théorique de l'amplification avec $f \doteq 1$. Ceci indique que les noyaux se relaxent par l'intermédiaire des électrons seulement ($(T_1)_0 \gg T_1$).

b. Largeur de la raie nucléaire. — La variation de largeur dans la région $0{,}33\ \mathrm{Oe} < H_1 < 1\ \mathrm{Oe}$ (*fig.* 4) s'interprète par le fait que la raie électronique est alors plus étroite que la raie nucléaire, le facteur d'amplification est alors beaucoup plus important au centre de la courbe d'absorption nucléaire que dans les ailes de cette courbe. Dès que la saturation de la résonance électronique est suffisante pour que $\Delta H_E > \Delta H_N$, ce phénomène parasite disparaît et le signal nucléaire prend sa largeur propre $\Delta H_N = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe.

D'autre part, nous n'observons pas le rétrécissement de la raie nucléaire observé dans nos expériences d'effet Overhauser en champ fort ([4]). Ces rétrécissements étaient dus à la suppression des déplacements paramagnétiques ([7]) lorsqu'on sature la résonance électronique, mais ici les déplacements paramagnétiques qui sont proportionnels au champ directeur sont négligeables et l'effet de rétrécissement ne peut se manifester; cette observation confirme donc la théorie du rétrécissement en champ fort donnée précédemment.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) Y. H. Tchao et J. Hervé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 700.
(2) H. G. Beljers, L. Van der Kint et J. S. Van Wieringen, *Phys. Rev.*, 9, 1954, p. 1685.
(3) G. Berthet et R. Gendrin, *Arch. Sc.*, 11, 1958, p. 272.
(4) E. Erb, J. L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3050.
(5) Y. H. Tchao, *Colloque Ampère*, Pise, septembre 1960.
(6) A. Abragam, *Colloque du C. N. R. S.*, 1958.
(7) J. Hervé, R. Reimann et R. D. Spence, *Colloque Ampère*, Pise, septembre 1960.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Transfert de charge et hamiltonien de spin de l'ion* Cr^{3+} [1]. Note de M. **Roger Lacroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie de la résonance paramagnétique de l'ion Cr^{3+} a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux, cependant certaines conséquences des liaisons partiellement covalentes qui existent entre cet ion et son environnement semblent ne pas avoir été mises en évidence. C'est ce que nous nous proposons de faire dans la présente Note.

Les niveaux d'énergie de l'ion chrome soumis à un champ magnétique dans un cristal, dont, pour simplifier l'exposé, nous supposons la symétrie locale axiale, s'expriment à une bonne approximation au moyen d'un hamiltonien de spin de la forme [2] :

$$\mathcal{H} = \beta\,[g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp}(B_x S_x + B_y S_y)] + D S_z^2. \tag{1}$$

Dans le modèle ionique, où l'on considère l'ion Cr^{3+} soumis au champ électrostatique créé par le voisinage cristallin, les constantes de $\mathcal{H}$ valent, au deuxième ordre de perturbation

$$g_{\parallel} = g_e - 2\lambda\Lambda_{\parallel}, \qquad g_{\perp} = g_e - 2\lambda\Lambda_{\perp}, \qquad D = -\lambda^2(\Lambda_{\parallel} - \Lambda_{\perp}), \tag{2}$$

où g_e est le facteur gyromagnétique de l'électron, λ la constante d'interaction spin-orbite du terme ^4F de l'ion Cr^{3+} et $\Lambda_{\parallel}$ et $\Lambda_{\perp}$ les composantes d'un tenseur Λ_{ik} réduit à ses axes principaux. Ce tenseur est de la forme

$$\Lambda_{ik} = \sum_n \frac{\langle 0 \,|\, L_i \,|\, n \rangle \langle n \,|\, L_k \,|\, 0 \rangle}{E_n - E_0}, \tag{3}$$

où $|\,0\rangle$ désigne l'état fondamental et où la sommation s'étend à tous les états excités $|\,n\rangle$ appartenant à un niveau $^4\Gamma_5$. L'ion Cr^{3+} ne possède du reste qu'un seul niveau de ce type. Il résulte des équations (2) la relation

$$2D = \lambda(g_{\parallel} - g_{\perp}). \tag{4}$$

Ce modèle ignorant les liaisons partiellement covalentes qui existent entre l'ion central et les atomes voisins, Owen [3] l'a corrigé en en modifiant les fonctions d'ondes pour tenir compte des liaisons σ. Il en résulte le remplacement du tenseur Λ_{ik} par $\alpha^2\Lambda_{ik}$ ($\alpha^2 < 1$). Cette modification laisse les équations (1) et (4) toutes deux inchangées. La comparaison des résultats expérimentaux avec ces théories conduit aux conclusions suivantes :

a. L'équation (1) est en général vérifiée à la précision des mesures.

b. $g - g_e$ est beaucoup plus petit que la valeur calculée à partir du modèle ionique. Cette réduction peut être telle que même la théorie d'Owen ne saurait en rendre compte avec une valeur raisonnable de la covalence. Par exemple, on a un facteur de réduction de 0,19 pour l'ion Mn^{4+} (isoélectronique avec Cr^{3+}) dans $SrTiO_3$ [4].

c. En général la relation (4) n'est pas vérifiée, $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ étant plus faible que le laisserait prévoir la valeur mesurée de D.

Il est donc nécessaire de compléter la théorie en y faisant intervenir d'autres niveaux excités que ceux qui apparaissent dans (3). Si l'on s'en tient au modèle ionique, les seuls niveaux excités supplémentaires entrant en ligne de compte ont une multiplicité de spin différente de celle du niveau fondamental; Bleaney et O'Brien [5] ont évalué leur contribution et l'ont trouvée de faible importance.

Comme nous allons le voir, le problème change d'aspect si l'on considère le modèle covalent. Il intervient alors d'autres configurations que celles du modèle ionique et, également, d'autres niveaux ${}^4\Gamma_5$.

Les orbitales *d* de l'ion Cr^{3+} se subdivisent, en symétrie cubique (groupe O_h), en orbitales $d\gamma$ et $d\varepsilon$ de représentations Γ_3^- et Γ_5^-. Ces orbitales se combinent respectivement avec des superpositions d'orbitales $p\sigma$ et $p\pi$ des ligandes appartenant aux mêmes représentations pour donner des orbitales moléculaires liantes et antiliantes [6] que nous noterons γ_l et γ_a, ε_l et ε_a. Avec les orbitales non liantes δ (Γ_4^+) des ligandes, ce sont les seules susceptibles d'intervenir dans le présent problème.

Le niveau fondamental de l'ion Cr^{3+}, de représentation ${}^4\Gamma_2$, appartient à la configuration $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^6\,\varepsilon_a^3$. Comme pour tous les niveaux existant aussi dans l'ion libre, les couches ε_l, γ_l et δ sont pleines et l'on peut traiter ce cas comme un problème à trois électrons ε_a^3. Le niveau ${}^4\Gamma_5$ habituel provient de même de la configuration à trois électrons $\varepsilon_a^2\,\gamma_a$.

Nous introduisons par contre des possibilités nouvelles en considérant les configurations où un électron des couches δ, γ_l ou ε_l est promu à un niveau supérieur (transfert de charge). Les configurations de ce type de plus basse énergie sont $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^5\,\varepsilon_a^4$, $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\,\varepsilon_a^4$ et $\varepsilon_l^5\,\gamma_l^4\,\delta^6\,\varepsilon_a^4$, qui peuvent, en négligeant les couches pleines, être traitées comme des configurations à trois trous, soit respectivement $\bar{\delta}\,\bar{\varepsilon}_a^2$, $\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$ et $\bar{\varepsilon}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$. Chacune des trois possède un niveau ${}^4\Gamma_5$ qui va intervenir dans les coefficients de l'hamiltonien de spin, mais seul celui provenant de $\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$ joue un rôle notable. Remarquons enfin que la configuration fondamentale ε_a^3, qui se compose d'une couche demi-pleine, peut aussi être considérée comme formée de trois trous $\bar{\varepsilon}_a^3$.

Le calcul de perturbation nécessite entre autres la connaissance des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite $\mathcal{H}^{SO}$ qui, en symétrie cubique, n'a plus la forme simple $\lambda(\vec{L}.\vec{S})$ qu'elle présente dans le cas de l'ion libre selon le couplage de Russel-Saunders. Il est cependant possible de montrer [7] qu'on peut écrire ses éléments de matrice diagonaux en S de la manière suivante :

$$(5) \qquad \langle \Gamma_2 SM \,|\, \mathcal{H}^{SO} \,|\, \alpha\Gamma_5 n SM' \rangle = \varkappa_\alpha \langle \Gamma_2 SM \,|\, \vec{L}.\vec{S} \,|\, \alpha\Gamma_5 n SM' \rangle,$$

où $\varkappa_\alpha$ dépend de α, indice qui numérote des représentations Γ_5 différentes. L'indice n désigne l'un des trois états de la représentation Γ_5.

L'hamiltonien de spin résultant des calculs de perturbation au deuxième ordre retrouve la forme (1), mais ses coefficients sont donnés par les relations

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} g_{\parallel} = g_e - 2\sum_\alpha \varkappa_\alpha \Lambda^\alpha_{\parallel}, \qquad g_{\perp} = g_e - 2\sum_\alpha \varkappa_\alpha \Lambda^\alpha_{\perp}, \\ \mathrm{D} = -\sum_\alpha \varkappa^2_\alpha (\Lambda^\alpha_{\parallel} - \Lambda^\alpha_{\perp}), \end{array} \right.$$

où le tenseur Λ^α_{ik} est donné par la forme

$$(7)\qquad \Lambda^\alpha_{ik} = \sum_n \frac{\langle \Gamma_2 \mathrm{S} \,|\, \mathrm{L}_i \,|\, \alpha\Gamma_5 n \mathrm{S} \rangle \langle \alpha\Gamma_5 n \mathrm{S} \,|\, \mathrm{L}_k \,|\, \Gamma_2 \mathrm{S} \rangle}{\mathrm{E}_{\alpha n} - \mathrm{E}_0}.$$

La contribution du niveau $(\varepsilon^2_a \gamma_n)\, {}^4\Gamma_5$ n'est pas très différente de celle qu'on obtient par la théorie d'Owen, car alors $\varkappa \cong \lambda > 0$. Par contre, les éléments de matrice entre $(\varepsilon^3_a)\, {}^4\Gamma_2$ et $(\bar{\delta}\, \bar{\varepsilon}^2_a)\, {}^4\Gamma_5$, $(\bar{\gamma}_l\, \bar{\varepsilon}^2_a)\, {}^4\Gamma_5$ ou $(\bar{\varepsilon}_l\, \bar{\varepsilon}^2_a)\, {}^4\Gamma_5$ s'expriment au moyen d'un $\varkappa < 0$, car il s'agit de configurations formées de trous au lieu d'électrons.

L'apparition de ces termes de signe opposé dans le facteur g réduit fortement (jusqu'à deux fois et plus) la différence $(g - g_e)$ par rapport à la valeur résultant de la théorie d'Owen, ce qui permet de penser que le taux de covalence déduit des spectres de résonance selon cette théorie est considérablement surestimé. Il est ainsi possible en particulier d'expliquer le résultat de Muller (4) pour Mn^{4+} en supposant des taux de covalence σ de 0,35 et π de 0,20.

On conçoit également que la présence de $\varkappa_\alpha$ des deux signes puisse perturber la relation de proportionnalité entre $g_{\parallel} - g_{\perp}$ et D, où les $\varkappa_\alpha$ apparaissent respectivement linéairement et au carré.

Bien que nous ne pensions pas que l'introduction dans la théorie des niveaux de transfert de charge soit suffisante pour dissiper tout désaccord avec l'expérience, les évaluations auxquelles nous avons procédé nous donnent l'assurance que ces niveaux jouent un rôle qui ne peut être négligé. Une étude plus détaillée sur ce sujet sera du reste publiée sous peu, ainsi que sur les ions de configuration d^5 et d^8.

(1) Travail effectué dans le cadre d'une recherche appuyée par le Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

(2) M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.*, A 63, 1950, p. 25.
(3) J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, A 227, 1955, p. 183.
(4) K. A. Muller, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 341.
(5) B. Bleaney et M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 1956, p. 1216.
(6) D. S. Mc Clure, *Solid State Phys.*, 9, 1959, p. 399.
(7) R. Lacroix et G. Emch (à paraître).

(*Institut de Physique théorique, Université de Genève.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sur la graphitation du carbone.* Note (*) de MM. **André Hivert**, **Marcel Mathieu** et **Serge Tacvorian**, présentée par M. Maurice Roy.

Outre le « diamant » de symétrie cubique et les « graphites », hexagonal et rhomboédrique, la chimie classique mentionne plusieurs variétés de carbones amorphes. C'est l'étude de ces dernières qui a conduit R. E. Franklin [1] à distinguer les carbones « graphitables » des carbones « non graphitables ».

La présente étude a été entreprise afin de savoir si cette aptitude de certains carbones à se transformer alors que d'autres résistent n'est pas une simple question de vitesse de recristallisation.

Il faut reconnaître, en effet, que les essais de transformation des carbones en graphite n'ont jamais pu être poussés en durée aussi loin qu'il le faudrait, si l'on s'inspire des antécédents connus dans la chimie du silicium. C'est ainsi que H. Le Chatelier [2] a pu observer des cristaux de tridymite dans un bain de cristal, qui avait mis une vingtaine de jours à se refroidir de 1350 à 850° C.

En admettant que là réside la raison des différences de comportement des carbones, l'idée de l'emploi d'un catalyseur s'impose.

Nous avons opté pour deux classes de catalyseurs :

— les catalyseurs qui peuvent agir par effet épitaxique, tel qu'on peut l'espérer du nitrure de bore;

— les catalyseurs qui peuvent agir par dissolution suivie de précipitation. Dans ce cas, le cobalt métallique peut jouer ce rôle; la thermodynamique prévoit la formation de graphite stable au-dessus de la température de transition (c'est-à-dire $\theta > 1500°$ C).

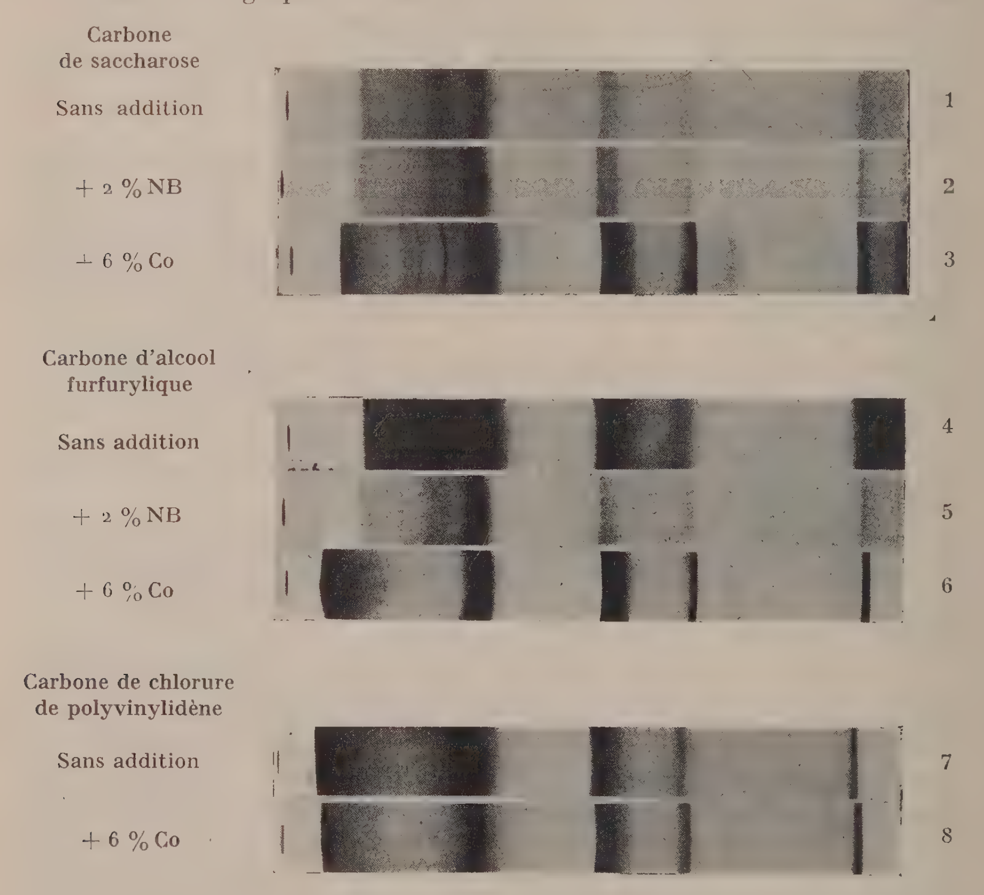
1. *Catalyse par effet épitaxique.* — Pour réaliser un mélange intime du carbone et de nitrure de bore (formule NB), à l'état de poudre impalpable, ce dernier est introduit en proportion voulue dans la substance organique (saccharose, alcool furfurylique). Après cokéfaction dans l'argon à 1000° C pendant 4 h, le coke obtenu est soumis au traitement de graphitation, lequel consiste en un chauffage progressif pour atteindre en 5 h la température de 2 600° C, maintenue pendant une durée d'une demi-heure. L'étude qualitative aux rayons X indique la présence des raies du nitrure de bore qui accompagnent celles du graphite. Le taux d'absorbtion de brome passe pour le charbon de saccharose de 1,6 à 25,1 % après traitement [3]. Il existe donc un effet très net du catalyseur sur la graphitation de ces carbones réputés « non graphitables ».

2. *Catalyse par dissolution-précipitation.* — Le cobalt métallique a été choisi pour la catalyse de ce type pour les raisons suivantes :

d'une part, à l'ambiante, la solubilité du carbone dans le cobalt est pratiquement nulle. Elle augmente avec la température pour donner un

eutectique à 1300° C, dont la composition est de 2,9 % de carbone; à cette température, la solubilité du carbone dans le cobalt solide est de 1 %; elle diminue graduellement en atteignant 1490° C, point de fusion du cobalt pur qui correspond au début du domaine de stabilité du graphite, ce qui implique qu'indépendamment de la diffusion et de la vitesse de chauffe un liquide mouillant se trouvera toujours au contact du carbone;

d'autre part à partir de 1600° C, la tension de vapeur du cobalt est suffisamment grande, ce qui facilite la séparation, au terme du traitement, du solvant et du graphite formé.



La technique expérimentale consiste alors à introduire en proportion convenable la poudre de cobalt dans le composé organique à cokéfier (saccharose, alcool furfurylique, chlorure de polyvinylidène). Les traitements thermiques sont identiques à ceux ci-dessus décrits.

L'étude qualitative aux rayons X des carbones traités en présence de 6 % de cobalt métallique révèle les raies caractéristiques du graphite dans un état de cristallisation très satisfaisant. Le taux d'absorption de brome pour le carbone d'alcool furfurylique passe de 2,84 à 64,1 % ([3]).

En conclusion, ainsi que le montrent les spectres Debye-Scherrer qui sont reproduits sur la figure ci-contre, il apparaît que la transformation en graphite des carbones dits « non graphitables » est possible dans les conditions opératoires exposées ci-dessus.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 209, 1951, p. 196.

(2) H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 108, 1889, p. 1046; 109, 1889, p. 164; 111, 1890, p. 123. 163, 1916, p. 948.

(3) J. MERING et J. MAIRE, *Colloque sur le carbone*, J. C. P., n° III, 1959.

(*Laboratoire de l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'effet « push-pull » lors de l'échange d'ions.* Note de MM. **Stefan Kinastowski** et **Zdzislaw Pajak**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons montré par Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.) que l'ester malonique (0,95 mole) n'échange pratiquement pas d'ions avec la pipéridine seule (0,05 mole) ou le benzoate de pipéridine seul (0,05 mole). Par contre, l'échange d'ions par effet « push-pull » se produit facilement dans le système ternaire : ester + pipéridine + sel.

On sait que les réactions de condensation aldolique et les réactions de Knoevenagel sont catalysées par le mélange des bases secondaires et de leurs sels ([1]). La base secondaire agit comme accepteur de proton, tandis que le rôle du sel dans ces réactions n'est pas complètement élucidé. Le mécanisme de la condensation peut être représenté, sans intervention du sel, par quatre réactions (*voir* publication ultérieure). La R. M. N. nous a permis d'examiner facilement la première, isolée, en choisissant comme exemple le système ester malonique + pipéridine + benzoate de pipéridine (nous avons utilisé des produits tout spécialement purifiés).

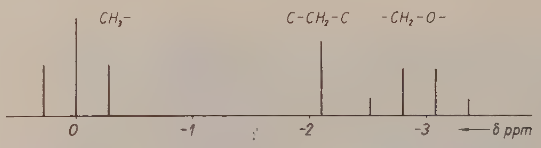


Fig. 1. — Spectre R. M. N. de l'ester éthylique de l'acide malonique $COOC_2H_5CH_2COOC_2H_5$.

Échange des ions et R. M. N. — En étudiant les spectres R. M. N. (Trüb Taüber, 25 MHz, repère cyclohexane) pour les protons du système ester malonique + pipéridine, nous avons trouvé que *la largeur* ΔH *de la raie du groupement méthylénique* C—CH$_2$—C *de l'ester* (*fig.* 1) *augmente avec la fraction molaire* x *de pipéridine* (*fig.* 2).

Cet effet peut être interprété comme résultant de l'*échange des ions, avec une fréquence voisine de celle du déplacement chimique R. M. N.* ([2]), ([3]). Les proportions de pipéridine, qui provoquent l'échange, dépassent largement les quantités catalytiques.

Pour examiner l'influence du sel [le benzoate de pipéridine ([4])], nous avons étudié le système ester + pipéridine + sel : La concentration en ester étant constamment de 0,95 mole, la concentration totale du mélange pipéridine + sel était de 0,05 mole. La figure 3 représente la largeur ΔH de la raie du groupement méthylénique C—CH$_2$—C de l'ester en fonction de la fraction molaire x du sel dans le mélange pipérdiine + sel. Le point O a été obtenu par extrapolation de la courbe BC ([5]). On remarquera que les largeurs aux points D et O (correspondant respectivement à 0,05 mole

de sel et à 0,05 mole de pipéridine) sont égales à la valeur trouvée pour l'ester malonique pur. La courbe n'est pas symétrique et présente un maximum pour $x = 0,4$.

La courbe OBCD montre que l'*échange des ions est considérablement accru par l'addition du sel.* Cet effet peut être expliqué en admettant que le rôle joué par le sel, dans cet échange, est lié à un mécanisme « push-pull » dans le système considéré.

La valeur de l'élargissement, dû à la présence de 0,03 mole de pipéridine et 0,02 mole de sel ($x = 0,4$), indépendant du mécanisme selon lequel réagit la pipéridine, est *équivalent à l'élargissement produit par* 0,22 mole *environ de pipéridine pure dans le système binaire* (*fig.* 3 et 2).

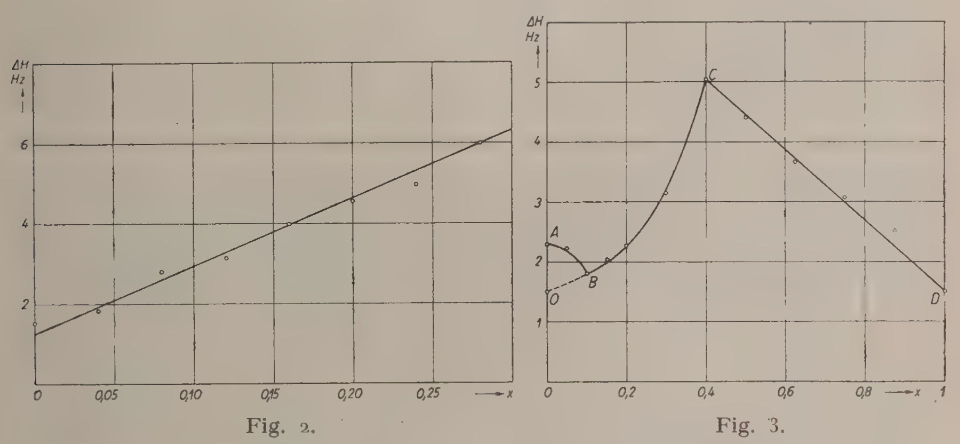


Fig. 2. — Largeur ΔH de la raie $C—CH_2—C$ de l'ester malonique en *fonction de la fraction molaire de pipéridine.*

Fig. 3. — Largeur ΔH de la raie $C—CH_2—C$ de l'ester malonique (0,95 mole) en *fonction de la fraction molaire de sel dans le mélange* (0,05 mole) pipéridine + sel.

Conclusions. — 1. L'échange des ions dans le système 0,95 mole d'ester malonique + 0,05 mole de pipéridine (ou encore 0,95 mole d'ester malonique + 0,05 mole benzoate de pipéridine) est presque négligeable.

2. Par contre, l'*échange des ions se trouve considérablement augmenté dans le système ternaire ester malonique + pipéridine + sel.*

3. Ces effets s'expliquent par l'*échange des ions entre la pipéridine et son sel par l'intermédiaire de l'ester malonique :*

$$\left[\langle 1 \rangle NH_2\right]^{(+)} + H-\underset{COOC_2H_5}{\overset{COOC_2H_5}{C}}-H + :NH\langle 2 \rangle$$

$$\rightleftharpoons \langle 1 \rangle HN: + H-\underset{COOC_2H_5}{\overset{COOC_2H_5}{C}}-H + {}^{(+)}\left[H_2N\langle 2 \rangle\right]$$

Dans l'interaction des trois molécules considérées, il y a attraction de l'accepteur pipéridine sur les protons du groupement méthylénique de l'ester, conjointement à une action répulsive du donneur du proton (sel). Nous avons donc ici un échange triple des ions; le mécanisme des réactions de ce type est connu sous le nom d'effet « push-pull » ([6a]). Soulignons que ce mécanisme n'exige pas le choc simultané de trois molécules, puisque les molécules considérées peuvent donner des complexes par liaison hydrogène ([6a]).

4. Nos conclusions s'appliquent également aux systèmes où l'ester malonique est remplacé par un acide qui n'est pas plus fort que cet ester : acétone, acétaldéhyde, acétophénone, etc.

5. L'intensité de l'échange n'est pas toujours proportionnelle à la *basicité de la base utilisée.* Par exemple la pipéridine (et les autres bases primaires et secondaires) est un catalyseur plus fort que ne le laisserait supposer sa basicité. On a expliqué ce fait comme dû à une action spécifique de cette base ([6b]). Or, *nous venons de montrer que la pipéridine ne réagit pratiquement que lorsqu'elle est associée à son sel; ce n'est pas donc seulement la base mais aussi le sel de pipéridine qui est responsable de l'échange des ions.* Ainsi, *l'action conjointe d'une base faible et de son sel peut être aussi efficace ou même plus efficace que celle de la base forte dans le système binaire.*

6. Il est à prévoir que ce mécanisme d'interaction joue un grand rôle dans beaucoup de réactions biochimiques, où les bases fortes sont exclues.

(1) R. Kuhn, W. Bodstübner et Ch. Grundmann, *Ber. d. Chem. Ges.*, 69, 1936, p. 98.

(2) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.

(3) G. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.

(4) Nous avons examiné aussi le système ester malonique — diéthylamine — benzoate de diéthylamine et obtenu des résultats analogues.

(5) Nous pensons que la partie AB de la courbe expérimentale est due à un effet parasite de surface (ayant lieu au contact du liquide avec la surface du tube).

(6) J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, 1956 : *a*, p. 197; *b*, p. 254.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solvant et température : facteurs importants dans l'ionisation des sels en solution. Comparaison de l'eau et de l'éthanol comme solvants pour deux sels particuliers.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

La comparaison de l'ionisation de l'iodure de potassium et du nitrate d'argent en solution dans l'eau et l'éthanol anhydre met en évidence le rôle primordial du solvant sur les propriétés des corps en solution.

L'étude des solutions de nitrate d'argent dans l'éthanol anhydre [1] a été suivie par celle des solutions d'iodure de potassium dans le même solvant, toujours par conductimétrie entre 15 et 40° C.

Nous avons utilisé une technique expérimentale analogue à la précédente [1]. L'iodure de potassium R. P. a été recristallisé plusieurs fois dans l'alcool puis séché. En plus de l'enceinte desséchée utilisée précédemment pour l'ensemble des manipulations et des mesures, nous avons dû opérer dans un appareillage permettant de stocker l'alcool, d'effectuer les dilutions successives, de remplir la cellule de mesure sans qu'il y ait contact de la solution avec l'atmosphère de l'enceinte, afin d'éviter les causes d'erreur accidentelles comme le détitrage des solutions par évaporation. Les concentrations c des solutions étaient comprises entre 10^{-5} et 5.10^{-2} N.

Comme pour le nitrate d'argent, les phoréogrammes $[\Lambda = f(\sqrt{c})]$ (*fig.* 1) sont catabatiques (situés au-dessous de la droite d'Onsager) entre 15 et 40°, et nous avons calculé les conductibilités équivalentes limites Λ_0 et les constantes d'ionisation de l'iodure de potassium à différentes températures par la méthode de Shedlovsky (tableau). Les valeurs de Λ_0 à 15 et 25° sont un peu inférieures à celles données par Hartley (par extrapolation) et par Ogston [2] (méthode de Fuoss et Krauss).

Les valeurs des conductibilités équivalentes limites du nitrate d'argent [3] et de l'iodure de potassium [4] dans l'eau à différentes températures peuvent être comparées à celles que nous avons déterminées dans l'alcool (tableau). Nous avons mis ainsi en évidence que : 1° les conductibilités de ces sels dans l'alcool sont inférieures à celles dans l'eau; 2° le coefficient de température est plus petit dans l'alcool que dans l'eau et est à peu près du même ordre pour les deux sels dans chacun des solvants.

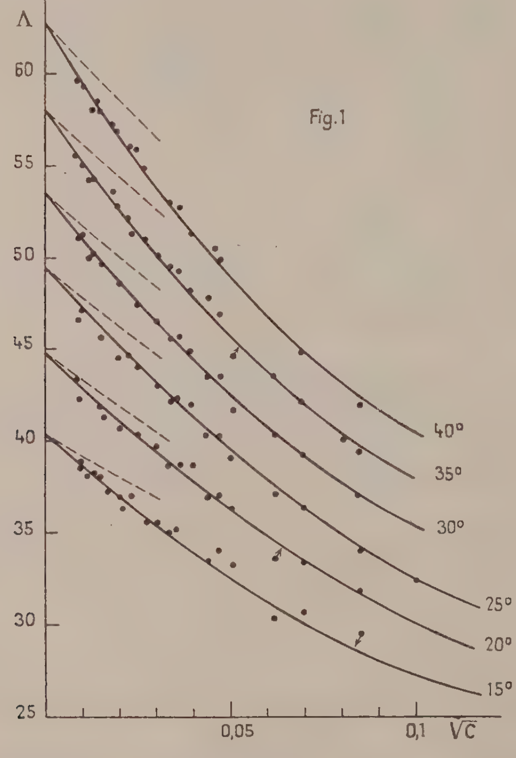
D'autre part, le paramètre de la loi de Walden $\Lambda_0\eta_0$ diminue quand on passe de l'eau à l'alcool (*fig.* 2) et il diminue dans l'eau quand on passe de 0 à 50° pour les deux sels, tandis qu'il est presque constant dans l'alcool (η_0, viscosité du solvant).

La loi de Walden n'est donc pas satisfaite : *a.* lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre; *b.* dans l'eau quand la température change : ceci probablement parce que la grosseur des ions change du fait d'une différence dans la solvatation et ceci pour les deux sels considérés. Dans l'alcool le faible changement de $\Lambda_0\eta_0$ avec la température tend à indiquer qu'une

solvatation particulièrement forte des ions considérés se produit, car la constance de $\Lambda_0 \eta_0$ se manifeste en général pour les gros ions [5].

Température (°C).	Alcool. KI. Λ_0 [a].	Λ_0 [b].	Λ_0 [c], [d].	Λ_0 [a], [e].	K [b].	K [c], [d].	$AgNO_3$. Λ_0 [b].	Eau. KI. Λ_0.	$AgNO_3$. Λ_0.
0.....	–	–	–	–	–	–	–	–	73,1
5.....	–	–	–	–	–	–	–	95,32	–
15.....	40,4	39,7	41,0	–	0,028 (9)	0,0269	34,1	121,83	–
18.....	–	–	–	–	–	–	–	–	115,8
20.....	44,6	44,0	–	–	0,023 (7)	–	37,7	–	–
25.....	49,2	48,2	49,6	50,8	0,021 (0)	0,0212	41,7	150,34	133,36
30.....	53,3	52,6	–	–	0,017 (1)	–	45,3	–	–
35.....	58,1	57,0	–	–	0,016 (6)	–	49,7	180,60	158,43
40.....	62,5	61,4	–	–	0,015 (5)	–	54,0	–	–
45.....	–	–	–	–	–	–	58,2	212,13	–

([a]) déterminé graphiquement; ([b]) calculé (méthode de Fuoss Shedlovsky); ([c]) calculé (méthode de Fuoss et Kraus); ([d]) Ogston; ([e]) Hartley.

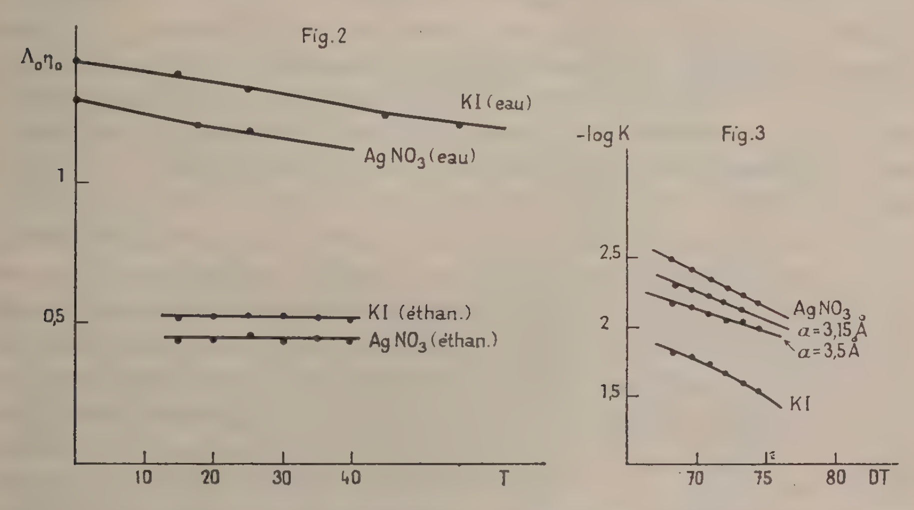


Les deux sels étudiés sont considérés comme électrolytes forts dans l'eau et il est difficile de préciser l'influence de la température sur l'ionisation de ces sels. Toutefois, la formation de paires d'ions et la constante d'ionisation K = 1,97 à 25° y ont été déterminées [5] pour le nitrate d'argent à partir de résultats conductimétriques.

Pour les solutions dans l'éthanol nous donnons la variation de K avec DT (*fig.* 3). Si l'on admet la théorie de Bjerrum sur la formation de paires d'ions la constante de dissociation K s'exprime sous la forme

$$K^{-1} = 4\pi N . 10^{-3}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b), \qquad \text{avec} \quad b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT}.$$

N, nombre d'Avogadro; ε, charge de l'électron; D, constante diélectrique du solvant; *k*, constante de Boltzman; T, température absolue; *a*, distance minimale d'approche de deux ions.



Outre les résultats expérimentaux, nous avons porté sur la figure 3 la fonction de Bjerrum en admettant une valeur constante de *a* (nous avons pris la somme des rayons cristallographiques). Nous constatons peu de différence dans l'allure des courbes et nous pouvons admettre que les hypothèses de Bjerrum correspondent assez bien à la réalité dans l'intervalle de températures considéré, mais avec des dimensions d'ions différentes de celles des ions cristallins.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) M. Kikindai, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 412; 246, 1958, p. 1683.
(2) A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 1679.
(3) A. N. Campbell et E. M. Katzmark, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 887.
(4) B. B. Owen et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1023.
(5) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 1959, p. 124 et 408.

(*Centre de Recherche de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fixation du gaz carbonique par l'oxyde de calcium provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium ou de la calcite naturelle.* Note (*) de MM. **Albert Richer** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déjà montré ([1]) que, contrairement à l'opinion de certains auteurs, le taux de recarbonatation τ de l'oxyde de calcium provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium précipité (pureté : 99,9 %) est constant d'une expérience à l'autre, si l'oxyde est préparé à une température déterminée et chauffé à cette température pendant une durée invariable.

Nous nous intéressons maintenant aux variations de τ sous l'influence :

1° de la température θ à laquelle la recarbonatation est effectuée;

2° de traces d'humidité dans le gaz carbonique utilisé, selon que l'oxyde de calcium provient de la pyrolyse, soit de carbonate de calcium précipité (échantillon A), soit de calcite naturelle pulvérisée (échantillon B).

La préparation des échantillons et les essais de recarbonatation ont été effectués à l'aide d'une thermobalance Chevenard. Pour que nos résultats fussent comparables, nous avions adopté le mode opératoire suivant. Nous avons opéré sur une masse invariable (400 mg) de carbonate de calcium et nous l'avons chauffée à la vitesse de 300° C/h jusqu'à 900° C, dans un courant d'azote sec. L'oxyde de calcium est alors amené à la température θ en laissant le four se refroidir naturellement de 900° à θ. Lorsque la température du four est stabilisée à θ, on remplace l'azote par le gaz carbonique et l'on commence l'essai de recarbonatation proprement dit.

Dans une première série d'expériences portant sur des échantillons A, le gaz carbonique fourni par une bouteille était séché sur du pentoxyde de phosphore et la recarbonatation effectuée à diverses températures comprises entre 80 et 885° C. Toutes les courbes masse-temps obtenues (sauf celle de 885° C) présentent deux arcs distincts : le premier, presque rectiligne et vertical, correspond à une recarbonatation très rapide et subsiste jusqu'au voisinage de 800° C; le second arc, pratiquement rectiligne, est horizontal pour des températures inférieures à 600° C, indiquant une recarbonatation nulle, et légèrement ascendant au-dessus de 600° C, indiquant une très faible recarbonatation.

Si l'on désigne par y l'ordonnée du point de raccordement des deux arcs où la courbure est maximum, on peut établir le tableau suivant :

θ (°C)	80	100	300	350	375	400	500	600	702	805	854	880
y (mm)	2,6	2,7	6	12	58	61,5	68	70,5	73,5	75	76,5	76

Ces résultats montrent que y augmente d'abord lentement jusque vers 300° C, puis extraordinairement vite vers 360° C et enfin assez lentement entre 400 et 880° C. Dans l'ensemble, *le taux de recarbonatation croît avec la température* et il présente une variation très importante vers 360° C. Au-delà de 800° C, la fixation du gaz carbonique est de moins en moins rapide quand θ croît : il est normal que l'accélération de la vitesse de réaction se fasse de moins en moins sentir lorsque θ tend vers la température d'équilibre de dissociation du carbonate de calcium : 887° C sous une pression de gaz carbonique de 1 atm [2]. A 885° C le ralentissement est particulièrement important.

Selon Schwob [3], l'influence catalytique de traces d'eau dans la fixation du gaz carbonique sur un oxyde métallique a été signalée fréquemment et Schwob a confirmé cette action en opérant sur l'oxyde provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium précipité. Contrairement à ces affirmations, nous n'avons trouvé aucune différence sur nos échantillons A entre l'action du gaz carbonique humide (environ 1 g d'eau par mètre cube de gaz carbonique) et celle du gaz parfaitement desséché sur le pentoxyde de phosphore. Ainsi, la moyenne des valeurs de cinq essais de recarbonatation effectués à 500° C est $y = 67$ mm avec le gaz humide et 68 mm avec le gaz sec. La petite différence observée n'est pas significative : elle ne serait d'ailleurs pas dans le sens attendu, le gaz sec donnant la plus grande recarbonatation.

Par contre, avec un échantillon de calcite naturelle de grande pureté puisqu'il donnait une perte de masse égale à 0,996 de celle qu'on aurait observée avec un échantillon de carbonate de calcium pur, l'influence de traces d'humidité dans le gaz carbonique est certaine dans la recarbonatation. Des essais effectués à 500° C avec des échantillons B passant au tamis de 300, nous ont donné les résultats suivants :

N° de l'essai	1.	2.	3.	4.
y (mm) avec gaz sec	34	49	46	39
y (mm) avec gaz humide	72	72,5	73	72

Le taux de recarbonatation est donc plus grand avec le gaz carbonique humide qu'avec le gaz sec; il semble aussi que dans le premier cas, les résultats soient peu reproductibles et que la recarbonatation soit bien moins poussée qu'avec l'échantillon A à la même température; dans le second cas, au contraire, les résultats sont très homogènes et la recarbonatation est un peu plus accentuée qu'avec les échantillons A à 500° C ($y = 72$ pour B et $y = 68$ pour A).

Il paraît assez difficile d'interpréter cette différence de comportement des échantillons A et B dans la recarbonatation. Faut-il voir dans la recarbonatation plus poussée des échantillons A dans le gaz sec, une influence de la finesse des grains d'oxyde de calcium (environ 5 μ) ? D'autre part, si l'effet catalytique de l'eau ne se manifeste qu'avec les

échantillons B très légèrement impurs, il est permis de se demander si ces impuretés n'auraient pas une influence déterminante : la calcite naturelle initiale contenait notamment 0,07 % de manganèse et des traces de fer indosables. Il semble impossible d'attribuer aux impuretés un rôle mécanique tel que celui d'augmenter la porosité du produit : ce phénomène devrait jouer également avec le gaz sec. Le problème ne semble pas aussi simple que le laisserait supposer la lecture des Mémoires antérieurs.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. Richer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 339.

(2) A. Richer, *Publications IRSID*, série A, n° 187, 1960.

(3) Y. Schwob, *Thèse*, Soc. Ed. Scient. Techn. et Artist., Paris, 1950.

(*E. N. A. de Grignon, Seine-et-Oise* et *Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure des aires spécifiques des solides par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.* Note de MM. **Jean Amiel**, **Michel Figlarz** et Mme **Jeanine Songeon**, présentée par M. Paul Pascal.

L'extension des travaux sur la catalyse et la corrélation entre activité catalytique et aire spécifique des catalyseurs a entraîné un développement considérable des méthodes d'investigation de la surface des solides.

La méthode d'adsorption gazeuse à basse température décrite par Brunauer, Emmett et Teller (1) (B. E. T.) reste l'une des plus avantageuses et des moins sujettes à caution, mais elle est très longue à mettre en œuvre.

De nombreux chercheurs étrangers [(2) à (6)] ont proposé des modifications à cette méthode pour la rendre plus rapide sans toutefois rien lui ôter de sa précision.

Sans analyser le principe de la mesure, ni entrer dans le détail des techniques, nous exposerons les résultats de notre étude concernant les simplifications qu'il est possible d'apporter afin de réduire le temps nécessaire pour une mesure.

Nous avons successivement examiné les points suivants :

— degré de vide régnant dans l'appareil;

— dégazage des échantillons;

— mesure du volume mort à l'hélium et nombre de points nécessaire pour une mesure.

Les mesures ont porté sur des produits dont les surfaces spécifiques vont de quelques mètres carrés par gramme à 1000 m²/g environ; plusieurs d'entre eux sont des adsorbants types à applications diverses, choisis spécialement pour étudier l'influence du dégazage.

On a vérifié la reproductibilité des résultats qui sont comparés à ceux fournis par la méthode standard de B.E.T.

1. *Influence du dégazage de l'échantillon.* — Effectué sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, il dure généralement entre 12 et 24 h. Nous l'avons ramené à 1 ou 2 h et sous 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg; les résultats ne diffèrent pas de plus de 10 % par rapport à ceux obtenus pour un dégazage poussé en vide secondaire.

2. *Influence du degré de vide régnant dans l'appareil.* — Emmett (7) recommande un vide de 10^{-5} mm Hg et même meilleur si possible. Les mesures faites avec un vide de 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg dans tout l'appareil donnent les résultats suivants (Tableau I).

TABLEAU I.

Substance.	Dégazage en vide secondaire : 15 h.	Dégazage en vide primaire : 1 h.	δ %.	Vide dans l'appareil 10^{-5} mm Hg.	Vide dans l'appareil 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg.	δ %.
Oxyde de cobalt......	28,8	28,6	1	28,8	28,8	0
Cobalt A............	28,6	28,2	1,5	28,6	27,6	3,5
» B............	33,6	33,0	2	32,6	31,9	3
Magnésie............	171	166	3,5	170	166	3
Alumine............	306	298	3	306	300	2
Zéolithe............	560	530	5	530	640	15
Charbon............	1 100	1 000	10	1 100	1 000	10

3. *Nombre de points nécessaire pour une mesure et influence de l'élimination du volume mort.* — Il peut être assez long de relever quatre ou cinq points de l'isotherme d'adsorption surtout quand les équilibres sont longs à s'établir. Le volume monomoléculaire est obtenu en traçant la partie linéaire de l'isotherme $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0; cette droite passe très près de l'origine.

TABLEAU II.

S(m²/g) (5 points).	S(m²/g) (1 point).	δ(%).	Surface mesurée en déterminant le volume mort à l'hélium.	Surface calculée à partir de l'équation (1).	δ(%).
4,6	4,5	2	4,6	4,6	0
28,7	28,1	2	28,8	26,9	6
28,6	28,5	1	26,1	25,4	3
32,6	31,5	4	33,6	35,3	8
168	166	1	166	172	3,5
302	296	2	298	312	5
590	590	0	640	680	7
1 100	1 090	1	1 100	1 230	12
			1 000	940	6

En joignant l'origine à un point, l'approximation est très bonne et ce d'autant plus que ce point est voisin de $P/P_0 = 0{,}35$.

Les résultats obtenus par la méthode dite à un point ne diffèrent pratiquement pas aux erreurs d'expérience près de ceux obtenus en traçant cinq points de l'isotherme d'adsorption. Mais cette éventuelle simplification tombe du fait que cette approximation est utilisée dans le calcul que Bugge, Kerlogue et Westwick [3] proposent de substituer à la mesure du volume mort et il est alors nécessaire de réaliser trois équilibres.

De ces trois mesures on tire les volumes V_1 et V_2 adsorbés au cours de deux de ces équilibres et l'on a alors le volume monomoléculaire

$$V_m = \frac{\dfrac{p_2-p_1}{p_0}}{\dfrac{p_2}{V_1(p_0-p_2)} - \dfrac{p_1}{V_1(p_0-p_1)}}, \tag{1}$$

d'où la surface du solide considéré.

La détermination de trois points de l'isotherme d'adsorption permet donc d'éliminer la mesure du volume mort qui nécessite beaucoup de temps.

Nous avons comparé les surfaces obtenues par la méthode standard (détermination expérimentale du volume mort à l'aide d'hélium) à celles calculées à partir de l'équation (1). L'examen de ces valeurs indique que la différence est encore inférieure ou de l'ordre de 10 % (Tableau II).

Il restait enfin à vérifier que l'emploi simultané de toutes ces modifications n'entraîne pas l'accumulation des différences relatives à chacune d'entre elles : c'est ce que montrent les mesures effectuées suivant la méthode standard et répétées suivant la méthode simplifiée (Tableau III.)

TABLEAU III.

Méthode standard de B. E. T. S(m^2/g).	Méthode simplifiée S(m^2/g).	δ (%).
28,8	27,7	4
33,6	32,7	3
171	164	4
306	296	4
560	590	5
1 100	1 080	2

Les différences sont toujours inférieures ou égales à 5 %.

Les différentes simplifications proposées sont parfaitement compatibles avec la précision de la méthode; Emmett (7) estime en effet que les surfaces ne peuvent être garanties exactes à mieux de 20 % environ. Or les résultats précédents montrent des différences de l'ordre de 10 %, différences ramenées à 5 % par l'introduction simultanée des diverses simplifications.

En conclusion, la méthode décrite permet de mesurer *rapidement* l'aire spécifique des solides, elle donne à mieux de 10 % les mêmes résultats que la méthode standard de B.E.T.

(1) BRUNAUER, EMMETT et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(2) P. E. BUGGE et R. H. KERLOGUE, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 66, 1947, p. 377.
(3) P. E. BUGGE, R. H. KERLOGUE et F. WESTWICK, *Nature*, 158, 1946, p. 28.
(4) M. J. KATZ, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 734.
(5) D. E. SMITH, *Petrol Engr.*, 24, nº 12, 1952.
(6) F. M. STARKWEATHER et D. T. PALUMBO, *J. Electrochem. Soc.*, 287, 1957, p. 291.
(7) EMMETT, *Symposium on New Methods for particle size determination in the Subsieve range* (*Amer. Soc. Test. mat.*, 1941).

(*Laboratoire de chimie des solides, Faculté des sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrophotométrie infrarouge, de la liaison hydrogène intramoléculaire dans les structures 1.3-glycoliques.* Note (*) de MM. **Henri Buc** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

Afin de préciser la nature et l'intensité des interactions intramoléculaires qui s'exercent entre les groupes hydroxyle portés par une macromolécule d'alcool polyvinylique et qui conditionnent sa conformation statistique, il a été procédé à un examen systématique du spectre d'absorption infrarouge de différents glycols-1.3 dans un domaine de longueurs d'onde voisin de 3 600 cm^{-1}.

F. T. Wall et W. F. Claussen [1], puis L. P. Kuhn [2] ont étudié par spectrophotométrie infrarouge, la liaison hydrogène intramoléculaire dans les glycols. S'attachant plus particulièrement au cas de structures rigides (cyclanediols) dans lesquelles deux groupes alcool de même ordre sont situés dans une disposition relative bien déterminée, ce dernier auteur a mis en évidence l'existence d'une relation expérimentale entre les différences des fréquences ν_1 et ν_2 attribuées aux oscillateurs O—H libres et O—H liés et la distance séparant les centres de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène engagés dans une même liaison hydrogène. Nous avons étendu ces recherches au cas de structures déformables comme les glycols-1.3 et les triols-1.3.5 afin de préciser l'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire sur la limitation de la liberté de rotation autour des directions de valence qui relient les atomes constitutifs de telles molécules. Ce phénomène est en effet l'un des facteurs qui conditionnent la conformation la plus probable prise, en l'absence de toute sollicitation extérieure par une macromolécule poly-β-glycolique comme l'alcool polyvinylique $\left[\begin{array}{c} —CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}— \end{array} \right]_n$.

Le tableau réunit l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Le mélange racémique et l'indédoublable du pentanediol-2.4 ont été préalablement séparés par chromatographie de leurs complexes boriques sur colonne de résine Dowex 1 suivant la méthode de J. X. Khym et L. P. Zill [3], déjà utilisée à cette fin par E. Nagai et ses collaborateurs [4]. Le produit désigné α est celui dont l'élution est la plus lente.

Sur le tableau nous avons indiqué pour chacun des onze composés étudiés les nombres d'ondes ν_1 et ν_2 des fréquences de vibration des oscillateurs OH libres et OH liés, le rapport des densités optiques $\tau = D_2/D_1$ aux maximum d'absorption et les largeurs $(d\nu_1)_{1/2}$, $(d\nu_2)_{1/2}$, $(d\nu_1)_{2/3}$ et $(d\nu_2)_{2/3}$ des bandes correspondantes, mesurées aux densités optiques $D_1/2$, $D_2/2$, $2\,D_1/3$ et $2\,D_2/3$. Dans les dernières colonnes nous avons mis en évidence les différences $\Delta\nu$ des fréquences de vibration des groupes O—H libres et O—H liés. Celles-ci peuvent être évaluées sans ambiguïté dans le cas de glycols possédant deux groupes alcool de même ordre ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$). Dans le cas contraire nous avons également indiqué la variation $\Delta\nu'$ de la

fréquence caractéristique de l'oscillateur —OH responsable de la chélation. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de solutions dans le tétrachlorure de carbone, suffisamment diluées pour éviter toute interaction entre les molécules de soluté et placées dans une cellule de mesure d'épaisseur variable de 5 à 20 mm. La température a été fixée à 25° C pour la plupart des essais et exceptionnellement à 65° C dans le cas du pentanediol-1.5 et du pentanetriol-1.3.5 qui présentent une forte association intermoléculaire. Le spectrophotomètre utilisé était du type Perkin-Elmer modèle 21 à double faisceau et double passage équipé d'un prisme de fluorure de calcium. Certains essais ont également pu être effectués sur un appareil Perkin-Elmer modèle 112 à simple faisceau et double passage, muni d'un prisme en fluorure de lithium mis à notre disposition par Mlle M.-L. Josien (5).

Nature des composés.	ν_1 (cm^{-1}).	ν_2 (cm^{-1}).	τ.	$(d\nu_1)_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	$(d\nu_2)_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	$(d\nu_1)_{\frac{2}{3}}$ (cm^{-1}).	$(d\nu_2)_{\frac{2}{3}}$ (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	$\Delta\nu'$ (cm^{-1}).
Mesures faites avec un prisme de fluorure de lithium.									
Propanediol-1.3	3635	3557	0,45$_5$	40	59	28	41	78	–
Propanol-1	3634	–	–	33	–	24	–	–	–
Butanediol-1.3 (*d-l*)	3628	3550	0,91$_5$	45	62	36	51	78	84
Butanol-1	3634	–	–	34	–	23	–	–	–
Butanol-2	3626	–	–	35	–	24	–	–	–
Tert.-butanol	3619	–	–	–	–	–	–	–	–
Mesures faites avec un prisme de fluorure de calcium.									
Propanediol-1.3	3636	3557	0,45	38	–	28	45	79	–
2.2-diméthylpropanediol-1.3	3639	3545	0,50	31	66	22	47	94	–
2.2-diéthylpropanediol-1.3	3639	3545	0,51$_5$	30	60	22	44	94	–
2-méthyl 2-propylpropanediol-1.3	3639	3545	0,55	32	66	21	46	94	–
2-éthyl 2-butylpropanediol-1.3	3638	3546	0,51	28	68	21	44	92	–
Pentanediol-2.4 (α)	3626	3532	1,52	23	56	15	39	94	–
Pentanediol-2.4 (β)	3626	3532	0,81	35	61	29	46	94	–
2-méthyl pentanediol-2.4 (*d-l*)	3614 (b)	3529	1,83	34	59	24	41	85	96
Pentanol-2	3625	–	–	35	–	25	–	–	–
Pentanediol-1.5 (*)	3636	3541	0,09	28	94	24	62	95	–
Pentanetriol-1.3.5 (*d-l*)	3633 (a)	3531	1,07	38	66	27	47	102	105
Pentanol-1 (*)	3636	–	–	30	–	23	–	–	–
Pentanol-3 (*)	3632	–	–	29,5	–	17,5	–	–	–

Sans indication contraire : t = 25 °C; (*) T = 65° C.
(a) Épaulement à 3640 cm^{-1}.
(b) Épaulement à 3628 cm^{-1}.

Les résultats obtenus mettent en évidence les faits suivants :

— Lorsqu'un polyalcool présente des groupes —OH portés par des atomes de carbone inégalement substitués, l'hydrogène de la fonction alcool relative au carbone le moins substitué agit comme accepteur d'électron vis-à-vis de l'oxygène des autres groupes hydroxyle. Toutefois, la largeur de la bande —OH libre dans le cas du butanediol-1.3 et les épaule-

ments observés pour le 2-méthylpentanediol-2.4 et le pentanetriol-1.3.5 montrent que l'hydrogène accepteur n'est pas totalement engagé dans cette liaison.

— Les propanediols-1.3, disubstitués en 2 ont un comportement très voisin, qui les distingue nettement du propanediol-1.3 lui-même.

— Les interactions intramoléculaires à grande distance en 1.5 par exemple, sont faibles.

— L'intensité de la chélation est différente pour les diastéréoisomères du pentanediol-2.4. On remarquera la particulière finesse de la bande d'absorption attribuée à l'oscillateur O—H dans le cas du composé α.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) F. T. Wall et W. F. Claussen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2679.

(2) L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2494; 76, 1954, p. 4323 et 80, 1958, p. 5950.

(3) J. X. Khym et L. P. Zill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2090.

(4) E. Nagai et coll., *J. Polym. Sc.*, 35, 1959, p. 295.

(5) M.-L. Josien, Centre de Physicochimie structurale (Bordeaux).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Contribution à la chimie du titane. Étude du comportement en solution aqueuse du complexe titane-eau oxygénée en présence d'acide éthylène-diamine tétraacétique.* Note de M. **Pierre Viallet** présentée par M. Paul Pascal.

La formation d'un ion complexe coloré, par addition d'eau oxygénée à une solution perchlorique de titane, a été étudiée par divers auteurs ([1]) à ([5]). Ces études mettent en évidence l'existence d'un complexe contenant une molécule d'eau oxygénée par atome de titane. Mais les conclusions diffèrent quant à la formule exacte du composé; certains auteurs écrivent $Ti(O_2H_2)(OH)_x$, d'autres $Ti(OOH)(OH)_x$ et, plus récemment ([6]), en solution sulfurique :

$$\left[\begin{array}{c} H_2O \\ | \\ \begin{matrix} O \diagdown \\ | \quad \rangle Ti = SO_4 \\ O \diagup \end{matrix} \\ | \\ H_2O \end{array}\right] H_2O.$$

L'incertitude porte donc, à la fois, sur la nature de la liaison titane-eau oxygénée, et sur le degré d'hydrolyse.

D'autre part, Pecsock et Maverick ([7]) ont étudié, par polarographie, le comportement des solutions perchloriques de titane en présence d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). D'après ces deux auteurs, il existerait, à un pH inférieur à 2, un complexe de formule (TiY^{4-}), dans laquelle Y^{4-} représente l'anion de l'acide EDTA complètement ionisé. Au-delà de pH 2, ce complexe subirait une hydrolyse partielle et correspondrait à la formule $[Ti(OH)_2 Y^{4-}]^{2-}$.

Nous avons constaté que l'addition d'eau oxygénée à ces solutions provoquait l'apparition d'une coloration jaune clair, différente de celle des solutions perchloriques dans les mêmes conditions. Tant qu'on reste en milieu acide ($pH < 6$), le spectre d'absorption présente un maximum assez aigu à 3 700 Å.

Nous avons tout d'abord repris l'étude spectrophotométrique des solutions perchloriques de titane en présence d'eau oxygénée en opérant à un pH inférieur à 2.

Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Gastinger ([4]) et l'on a trouvé une constante de dissociation

$$K_1 = \frac{[Ti][H_2O_2]}{[Ti\,H_2O_2]} = 0,49.10^{-4}$$

pour la force ionique utilisée.

Des expériences de migration ont montré d'autre part que ce complexe est très probablement un cation.

L'addition d'acide EDTA à une solution perchlorique de titane, en présence d'eau oxygénée, entraîne un accroissement important de l'absorption à 3 700 Å. La méthode de Moore et Anderson [8], [9], [10] montre qu'il y a, dans le complexe coloré formé, 1 mol d'acide EDTA par atome de titane. En portant d'autre part l'accroissement d'absorption en fonction du rapport [EDTA]/[Ti] on obtient une courbe, analogue à celle de Gastinger [5], à partir de laquelle on peut calculer la constante d'instabilité du complexe mixte formé, constante qu'on doit écrire ici :

$$K_2 = \frac{[Ti(H_2O_2)(OH)_x][Y^{4-}][H^+]^x}{[Ti(H_2O_2)Y_4^-]}.$$

Les résultats conduisent à admettre d'une part $x = 2$, d'autre part pour K_2 la valeur

$$K_2 = 1,50.10^{-25}.$$

Le produit $K_1 K_2$ donne la valeur de la constante d'instabilité globale K du complexe.

On obtient

$$K = 0,73.10^{-29}.$$

Inversement, si l'on ajoute, à une solution de titane contenant un grand excès d'acide EDTA (et toujours à un pH inférieur à 2), une solution aqueuse d'eau oxygénée, la méthode ci-dessus reste applicable. On détermine alors une nouvelle constante K_3 qu'il faut écrire

$$K_3 = \frac{[TiY^{4-}][H_2O_2]}{[Ti(H_2O_2)Y^{4-}]} = 0,23.10^{-6}$$

Connaissant, d'après les résultats de Pecsock [7], la constante

$$K_4 = \frac{[Ti(OH)_2][Y^{4-}][H^+]^2}{[TiY^4]} = 3.10^{-23},$$

on voit qu'il est possible d'obtenir à nouveau la constante global K. On trouve alors

$$K = 0,69.10^{-29}.$$

ce qui constitue, semble t-il, une assez bonne vérification de la méthode utilisée.

Le complexe étudié ne subit aucune migration sous l'action prolongée d'un champ électrique, ce qui exclut la possibilité d'une formule du type $Ti(OOH)Y^{-4}$.

Au-delà de pH 2, la détermination de K_1 et K_2 n'est plus possible car les solutions commencent à précipiter lorsqu'on n'est plus en présence d'un excès suffisant d'EDTA. Pecsock signale d'ailleurs que, même en présence d'un grand excès d'EDTA, il est difficile de préparer des solutions limpides de concentration en titane égale ou supérieure à 3 mM dès pH 3 et 0,8 mM pour des valeurs plus élevées du pH.

Nous avons eu les mêmes difficultés en essayant de déterminer la constante K_3 et ceci pour des solutions de concentrations encore plus faibles. Expérimentalement, au-delà de pH 2,75 le palier de fin de titrage, par l'eau oxygénée, du titane en milieu EDTA est atteint pour des rapports $[H_2O_2]/[Ti]$ inférieurs à l'unité. Ceci semble pouvoir s'expliquer par la formation irréversible de titane colloïdal qui diminuerait la concentration en titane effectivement disponible pour les équilibres au sein du liquide.

Nous envisageons d'utiliser cette méthode pour déterminer, de façon indirecte, les constantes de dissociation des complexes du titane avec certains acides organiques pour lesquels les méthodes directes ont échoué.

(1) M. E. Rumpf, *Ann. Chim.*, II, 8, 1937, p. 456.
(2) Bendig-Hirsmuller, *Anal. Chem.*, 120, 1940, p. 385.
(3) W. D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta.*, 31, 1948, p. 557.
(4) Gastinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 331.
(5) C. Garrigues, *Thèse d'Ingénieur Docteur*, Université de Montpellier, 1957, p. 100.
(6) Patel et Mohan, *Nature* (G. B.), 186, 1960, p. 803.
(7) Pecsock et Maverick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 358.
(8) Moore et Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 167.
(9) S. Pelletier, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 291.
(10) P. Viallet, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 216.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un alcool polyméthallylique, soluble, de degré de polymérisation élevé.* Note de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'un alcool polyméthallylique par réduction d'un polyméthacrylate de méthyle de masse moléculaire élevée ($\bar{M} \simeq 2.10^6$). Réduction en présence d'acétate d'éthyle, à l'aide de l'hydrure de lithium-aluminium dissous dans du tétrahydrofuranne. Caractéristiques du polyalcool.

J. Petit et B. Houel [1] ont employé l'hydrure de lithium-aluminium ($LiAlH_4$) pour réduire du polyméthacrylate de méthyle. Ces auteurs, en opérant en solution dans le tétrahydrofuranne, ont obtenu un alcool polyméthallylique jaunâtre, insoluble dans les solvants courants et seulement soluble dans le *m*-crésol et dans la pyridine à chaud. Cependant, un chauffage prolongé, même à douce température, provoque l'insolubilisation totale du produit. En nous servant du même procédé, nous n'avons obtenu que des polyalcools absolument insolubles et ingonflables, même en évitant tout chauffage du produit. Cette divergence de résultat est due vraisemblablement à la masse moléculaire élevée ($\bar{M} \sim 2.10^6$) du polyméthacrylate de méthyle que nous avons employé. Nous avons cherché un procédé permettant d'obtenir des alcools polyméthallyliques de masses moléculaires élevées, solubles ou tout au moins facilement gonflables dans des solvants appropriés.

On sait qu'au cours de la réduction des esters par l'hydrure de lithium-aluminium, il se forme d'abord un complexe de lithium-aluminium [2]

$$2(RCOOR') + LiAlH_4 \rightarrow (RCH_2O)_2(R'O)_2LiAl$$

qui, par hydrolyse, donne les alcools correspondants. Dans le cas de la réduction d'un polyméthacrylate de méthyle, la formation de ce complexe peut avoir lieu s'il y a rapprochement de deux groupes RCH_2O, pratiquement de deux groupes $—CH_2C(CH_3)—$ (avec CH_2O sur le C), pour chaque reste LiAl.

Une telle proximité est particulièrement favorisée par l'enchevêtrement pelotonné de la macromolécule et se fera de préférence entre différents points des chaînes moléculaires. Lors de l'hydrolyse, il peut se produire des réactions secondaires par mise en contact de deux groupes RCH_2O, avec formation éventuelle de ponts peroxyde d'alcoyle de la forme : $RCH_2O—OCH_2R$. La conséquence directe serait l'insolubilité de la macromolécule. En admettant cette hypothèse, la solubilité devrait apparaître en évitant le rapprochement des groupes RCH_2O du polymère par formation de complexes mixtes. Pratiquement, la préparation reviendrait donc à réduire du polyméthacrylate de méthyle en présence d'un autre ester

à petite molécule, par exemple, en présence d'acétate d'éthyle. Un complexe mixte de structure

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2C(CH_3)- \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2OLiAl(OCH_3)(C_2H_5O)_2 \end{array}\right]_n$$

permettrait alors, par hydrolyse, l'obtention de chaînes non pontées. La présente Note est consacrée à l'étude de ce procédé.

Mode opératoire et résultats. — L'échantillon de polyméthacrylate de méthyle que nous avons employé a été obtenu par fractionnement d'un produit du commerce. La viscosité intrinsèque de la fraction, en solution acétonique, à 25° C, est égale à 2,2 (10^2 $cm^3.g^{-1}$). La masse moléculaire évaluée d'après l'expression de Meyerhoff et Schulz [3] est égale à 2.10^6 (D.P. $\simeq 2.10^4$). 3,5 g (0,035 mole) de polyméthacrylate de méthyle sont dissous dans 200 ml de tétrahydrofuranne contenant 4,5 g (0,051 mole) d'acétate d'éthyle. Le liquide est introduit dans un ballon et additionné, en agitant, de 11,5 g de $LiAlH_4$ dispersé dans 350 ml de tétrahydrofuranne. Le mélange chauffé au reflux pendant 4 h, donne un liquide gris et trouble qui est additionné de 66 ml d'acétate d'éthyle pour détruire l'excès de $LiAlH_4$. Le mélange est alors filtré sur un filtre de Buchner. Le précipité est repris par 500 ml d'éthanol à 95° et hydrolysé par addition de 75 ml de HCl concentré et 1 400 ml d'eau. On obtient encore un liquide trouble qui est de nouveau filtré; on en sépare un précipité blanchâtre d'alcool polyméthallylique. Pour le purifier, le polymère est de nouveau traité avec 100 ml d'éthanol à 95°, dans lequel il se dépose sous forme d'une masse visqueuse. Après chauffage rapide à 70°, l'ensemble est additionné d'un peu de HCl et d'eau. L'opération conduit à l'obtention d'un précipité parfaitement blanc, qui est abondamment lavé à l'alcool à 95°, puis à l'eau. Un séchage à 70° donne une résine dure et vitreuse, ne se laissant pas réduire en poudre. La résine gonfle fortement sur le bloc Maquenne, entre 150 et 220°, et devient parfaitement blanche. Elle semble fondre à 320°. L'analyse élémentaire correspond sensiblement à celle d'un alcool polyméthallylique : calculé %, C 66,67; H 11,11; trouvé %, C 65,22; H 10,82 (absence de cendres).

Le spectre infrarouge présente une bande vers 3,05 μ (3 279 cm^{-1}) attribuable au groupe hydroxyle perturbé; une autre bande large vers 9,6 μ (1 042 cm^{-1}) caractérise les fonctions alcool primaire. Le rendement en alcool polyméthallylique purifié est de 32 %. Essoré après lavage à l'eau, mais non séché, il est presque entièrement soluble, à froid, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 2), le *m*-crésol, la pyridine, le diméthylsulfoxyde. Il se dissout complètement par un chauffage rapide. Il gonfle dans l'alcool à 95°. Il est insoluble dans l'acétone. Après séchage de plusieurs heures à 70°, le produit se redissout, à chaud, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 4 au lieu de 1 : 2 avant son séchage) et il reste soluble à froid. La dissolution plus difficile du produit séché peut être

attribuée à la formation de liaisons hydrogène au cours du séchage. La viscosité intrinsèque du polyalcool, à 25°, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 2) est égale à 2,5 (10^2 $cm^3.g^{-1}$). Cette valeur est semblable à celle obtenue pour le polyméthacrylate de méthyle ($[\eta] = 2,2$) qui a servi à la préparation du polyalcool. En première approximation, on peut admettre que le degré de polymérisation du polyalcool est très élevé et probablement du même ordre de grandeur (D. P. $\simeq 2.10^4$) que celui du polyméthacrylate de méthyle qui a servi à sa préparation.

Conclusions. — Les résultats obtenus semblent confirmer l'hypothèse que nous avons émise au sujet du pontage s'effectuant dans la macromolécule au moment de la destruction du complexe de lithium-aluminium. Ce pontage peut être évité, tout au moins en grande partie, lorsqu'on effectue la réduction du polyméthacrylate de méthyle en présence d'acétate d'éthyle qui contribue à la formation d'un complexe mixte. Ce procédé permet ainsi d'obtenir un alcool polyméthallylique d'un degré de polymérisation élevé, pouvant se dissoudre ou gonfler dans les solvants mentionnés. La redissolution du polyalcool plus difficile après séchage à 70°, est vraisemblablement due à la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle.

(1) J. Petit et B. Houel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1427.

(2) N. C. Gaylord, *Reduction with complex metal hydrides*, Interscience Publishers, 1956, p. 391.

(3) Meyerhoff et Schulz, *Macrom. Chem.*, 7, 1952, p. 249.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Matrices inverses des matrices alternantes de Hueckel.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On démontre que les éléments de ces matrices inverses sont au signe près les indices de liaison de Pauling (dont on généralise la définition).

Considérons un carbure d'hydrogène alternant à $2n$ atomes de carbone (exemple : naphtalène). Les atomes sont numérotés de façon que les seules liaisons existantes lient des atomes de parités différentes. La méthode de Hueckel ([1]) fait correspondre à ce corps une matrice alternante symétrique M_1 d'ordre $2n$ (tableau I). Les éléments non nuls, égaux à 1, de cette matrice sont des éléments alternants, c'est-à-dire que les indices qui les caractérisent sont de parités différentes. Cette matrice M_1 est représentée par un graphe qui correspond à la formule du composé (*fig.* 1). Le tableau II constitue la matrice M_2 des éléments alternants ([4]).

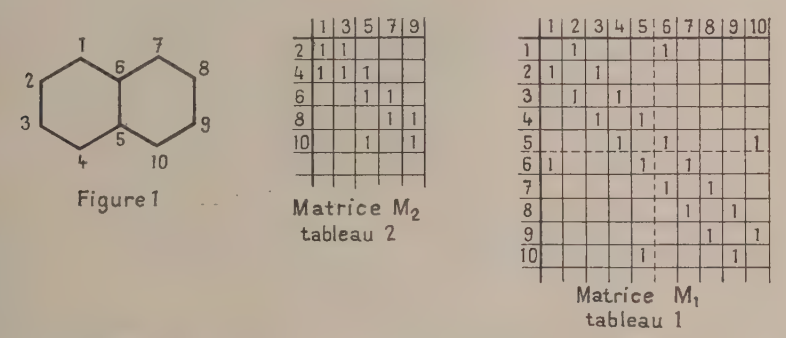


Figure 1

	1	3	5	7	9
2	1	1			
4	1	1	1		
6			1	1	
8				1	1
10			1		1

Matrice M_2
tableau 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1				1				
2	1		1							
3		1		1						
4			1		1					
5				1		1				1
6	1				1		1			
7						1		1		
8							1		1	
9								1		1
10					1				1	

Matrice M_1
tableau 1

Définition de l'indice de liaison. — Soit K_0 le nombre de formules kékuléennes du composé, K_1 le nombre de formules kékuléennes du composé obtenu en supprimant dans le premier deux atomes de parités différentes r et s. L'indice de liaison p_{rs} est défini par la relation

$$p_{rs} = \frac{K_1}{K_0}. \qquad (1)$$

Cette définition est équivalente à celle de Pauling ([2]) si la liaison $r—s$ est une liaison effective, mais elle attribue également cet indice aux liaisons ineffectives de deux atomes de parités différentes. Dans ce cas, K_1 est égal au nombre de formules monoexcitées du composé comprenant cette liaison ineffective.

Nous supposons que les seuls polygones géométriques figurant dans le graphe de la matrice M_1 aient un nombre de côtés m, tel que m soit pair et $m/2$ impair, soit des hexagones, décagones, etc. [*voir* conditions de grillabilité ([3]) et ([4])].

Dans ces conditions, nous allons montrer que l'élément b_{rs} d'indices r et s de la matrice M_1^{-1}, nul si r et s sont de mêmes parités, est égal à $\pm p_{rs}$ si les deux indices sont de parités différentes, le choix du signe étant précisé dans la suite. Le tableau III représente la matrice inverse de M_1 (tableau I).

Démonstration. — Soit a_{rs} un élément de la matrice M_1 ou M_2. En tenant compte de la symétrie de la matrice M_1, l'élément b_{rs} de la matrice M_1^{-1} est donné par la relation (2)

$$b_{rs} = \frac{1}{2}\frac{\Delta_{rs}}{\Delta}, \tag{2}$$

Δ étant le déterminant de la matrice M_1, Δ_{rs} son mineur par rapport à l'élément a_{rs}.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		2/3		-2/3		1/3		-1/3		1/3
2	2/3		1/3		-1/3		-1/3		1/3	
3		1/3		2/3		-1/3		1/3		-1/3
4	-2/3		2/3		1/3		1/3		-1/3	
5		-1/3		1/3		1/3		-1/3		1/3
6	1/3		-1/3		1/3		1/3		-1/3	
7		-1/3		1/3		1/3		2/3		-2/3
8	-1/3		1/3		-1/3		2/3		1/3	
9		1/3		-1/3		-1/3		1/3		2/3
10	1/3		-1/3		1/3		-2/3		2/3	

Matrice M_1^{-1}
Tableau 3

Comme nous avons montré [4] que Δ_{rs} ne peut être différent de zéro que si r et s sont de parités différentes, cette propriété est valable pour b_{rs}.

Soit G le déterminant de la matrice M_2, G_{rs} son mineur par rapport à a_{rs}. Comme nous avons établi [5] la relation $\Delta = (-1)^n G^2$, et qu'on en déduit $\Delta_{rs} = (-1)^n 2 G G_{rs}$, on peut calculer b_{rs} par la relation

$$b_{rs} = \frac{G_{rs}}{G}. \tag{3}$$

Or, on a montré

a. que dans le cas des carbures d'hydrogène à matrices alternantes grillables $G = K_0$ [3], [6];

b. dans ces cas on a également l'égalité des valeurs absolues de G_{rs} et de K_1 [*voir* référence [4] en particulier tableau IV], ce qui établit la relation

$$b_{rs} = \pm p_{rs}. \tag{4}$$

Choix du signe. — Le signe est déterminé par la parité de I, nombre d'inversions des lignes et colonnes des termes de $a_{rs}G_{rs}$ dans le développement de G (si I est pair, les termes non nuls sont positifs).

Or les matrices alternantes grillables sont caractérisées par le fait que tous les termes de G pour lesquels I est impair contiennent des éléments nuls et disparaissent dans le développement. On en déduit :

a. Si $a_{rs} = 1$ (liaison effective) tous les termes de $a_{rs}G_{rs}$ sont positifs. Pour ces liaisons il faut toujours choisir le signe +.

Indices de la liaison	Formules kékuléennes	Détermination de i	Signe
1-4		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10, $i = 1$; 1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10, $i = 3$	−
2-5		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10, $i = 3$	−
1-10		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10, $i = 4$	+

Tableau 4

b. Si $a_{rs} = 0$ (liaison ineffective), on remarquera que I a la même parité pour tous les termes de $a_{rs}\,G_{rs}$, car G_{rs} étant grillable, la parité de I dépend uniquement de la position de r et s par rapport aux autres indices.

c. Détermination du signe correspondant à une liaison ineffective. — Portons les indices impairs sur une droite (tableau IV) en les plaçant dans leur ordre naturel. Les indices pairs figurent sur une droite parallèle, de façon que chaque indice pair se trouve en face de l'indice impair correspondant à un même élément diagonal de la matrice M_2. Si l'on représente chaque liaison r-s d'une formule kékuléenne par le segment joignant les points r et s de la figure, le nombre i des points d'intersection de ces segments est évidemment égal à I.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) E. Hueckel, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204 et 76, 1932, p. 628.

(2) L. Pauling, L. O. Brockway et J. Y. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2705.

(3) I. Samuel, *Cahiers de Physique*, n° 100, 1958, p. 478.

(4) I. Samuel, *ibid.*, 118, 1960, p. 209.

(5) I. Samuel, *ibid.*, 121, 1960, p. 379.

(6) M. J. S. Dewar et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 214, 1952, p. 482.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du trans- et du cis-glyoxal (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée).* Note (*) de MM. **André Julg** et **Jean-Claude Donadini**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée [1] est appliquée à l'étude des propriétés du trans- et du cis-glyoxal.

Nous avons adopté pour ces molécules les caractéristiques suivantes [2] :

$$d(\mathrm{C—O}) = 1{,}20\ \text{Å}, \qquad d(\mathrm{C—C}) = 1{,}47\ \text{Å} \quad \text{et} \quad \widehat{\mathrm{OCC}} = 123^\circ.$$

Pour orbitales atomiques de base nous avons utilisé des orbitales hydrogénoïdes de Slater dont le Z est choisi après essais successifs pour être en accord avec la charge électronique calculée. Ces molécules sont planes, les atomes d'oxygène sont supposés dans l'état d'hybridation sp_2 symétrique. Aucun déplacement des électrons le long des liaisons σ entre le carbone et l'oxygène n'a été introduit par analogie avec les résultats obtenus pour la formaldéhyde [3].

Les fonctions d'onde moléculaire π et les énergies associées sont, en désignant par χ'_1, χ'_2, χ'_3 et χ'_4 les orbitales atomiques orthogonalisées selon le procédé de Löwdin [4] correspondant aux atomes porteurs d'électrons π :

Trans-glyoxal.

$$\varphi_1 = 0{,}4940\,(\chi'_1 + \chi'_4) + 0{,}5060\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_1 = -19{,}211\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0{,}5911\,(\chi'_1 - \chi'_4) + 0{,}3880\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_2 = -17{,}498\ \text{»}$$
$$\varphi_3 = 0{,}5060\,(\chi'_1 + \chi'_4) - 0{,}4940\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_3 = -4{,}537\ \text{»}$$
$$\varphi_4 = 0{,}3880\,(\chi'_1 - \chi'_4) - 0{,}5911\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_4 = -0{,}969\ \text{»};$$

Cis-glyoxal.

$$\varphi_1 = 0{,}4935\,(\chi'_1 + \chi'_4) + 0{,}5065\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_1 = -19{,}176\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0{,}5920\,(\chi'_1 - \chi'_4) + 0{,}3867\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_2 = -17{,}552\ \text{»}$$
$$\varphi_3 = 0{,}5065\,(\chi'_1 + \chi'_4) - 0{,}4935\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_3 = -4{,}523\ \text{»}$$
$$\varphi_4 = 0{,}3867\,(\chi'_1 - \chi'_4) - 0{,}5920\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_4 = -0{,}973\ \text{»}$$

Dans les deux cas les charges électroniques π sont pratiquement les mêmes : $q_0 = 1{,}185$ et $q_c = 0{,}815$ correspondant aux charges effectives : $Z_0 = 4{,}487$ et $Z_c = 3{,}313$. On remarquera que ces charges sont voisines de celles obtenues pour la formaldéhyde [3] par la même méthode : $q_0 = 1{,}23$. Les énergies mises en jeu dans la première transition $\mathrm{N} \to \mathrm{V}$ ($\varphi_2 \to \varphi_3$) sont : 7,6 eV pour le trans-glyoxal et 7,2 pour le cis-glyoxal. Expérimentalement, pour le trans-glyoxal cette énergie vaut 7,5 eV [5]. Aucun résultat ne semble avoir été obtenu pour l'isomère cis. Cependant par analogie avec les calculs de Parr et Mulliken sur le butadiène [6] qui obtiennent une énergie de transition pour l'isomère cis inférieure d'environ 0,3 eV à celle du trans, la valeur trouvée ici est satisfaisante.

Nous avons enfin abordé le problème des transitions $\mathrm{N} \to \mathrm{A}$ dans ces

molécules. Plutôt que d'évaluer directement les énergies mises en jeu nous avons préféré calculer l'effet bathochrome apporté par la conjugaison entre les deux groupements carbonyles. Si nous désignons par e_p l'énergie associée à l'orbitale décrivant la paire d'électrons $2p$ d'un atome d'oxygène intéressé dans la transition $N \rightarrow A$ de la formaldéhyde, d'après [3] le singulet correspond, en utilisant les notations classiques, à

$$S_f = \Delta e - J + 2K = -e_p + 10{,}96.$$

Dans le glyoxal les charges portées par les atomes d'oxygène et de carbone étant sensiblement les mêmes que dans la formaldéhyde (1,2 et 0,8), l'énergie associée à l'orbitale décrivant la paire $2p$ d'un atome d'oxygène intervenant dans la transition $p \rightarrow \varphi_3$ est

$$e_p - \sum_r (1 - q_r) J_{p\pi_r},$$

$J_{p\pi_r}$ désignant l'intégrale coulombienne relative à l'orbitale p de l'atome d'oxygène considéré et à l'orbitale π de l'atome r, la sommation portant sur les atomes de carbone et d'oxygène non liés à l'atome d'oxygène porteur de la paire p considérée. Pour le trans-glyoxal on obtient $S_g = -e_p - 11{,}82$, soit $S_f - S_g = 0{,}86$ eV, c'est-à-dire : $S_g = 2{,}6$ eV. Mais, en réalité, la transition $p \rightarrow \varphi_3$ est dégénérée puisque l'électron peut provenir de la paire $2p$ de l'atome d'oxygène 1 ou de l'atome d'oxygène 4. Il en résulte le dédoublement du niveau excité. La séparation calculée est de 0,05 eV. Pour le cis-glyoxal la différence $S_f - S_g$ vaut 0,97 eV, soit $S_g = 2{,}5$ eV. La séparation entre les deux niveaux étant toujours de l'ordre de 0,05 eV.

Expérimentalement [5] on observe pour le trans-glyoxal un effet bathochrome de 0,8 eV ($S_g = 2{,}7$ eV). Quant à la séparation entre les deux niveaux, elle vaut dans le cas similaire du diacétyle 0,05 eV [7]. Ici encore l'énergie de la transition $N \rightarrow A$ du cis-glyoxal ne semble pas être connue. Toutefois, compte tenu du faible effet hypsochrome provoqué par la présence des deux méthyles dans le diacétyle par rapport au trans-glyoxal [5], [7], nous pouvons en extrapolant les résultats relatifs à des dicétones cycliques substituées [8] situer approximativement le centre de gravité des deux singulets dégénérés $p \rightarrow \varphi_3$ à environ 2,4 eV au-dessus de l'état fondamental, c'est-à-dire comme le montre notre calcul au-dessous de celui du trans-glyoxal. La séparation entre les deux niveaux est dans ces dicétones cycliques toujours de l'ordre de 0,05 eV.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(2) In *Interatomic distances*, Publ. Chem. Soc., M 125, 1958.
(3) A. Julg et M. Bonnet, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 434.
(4) P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(5) J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 431.
(6) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
(7) J. W. Sidman et D. S. McClure, *J. Amer. Soc.*, 77, 1955, p. 6461.
(8) C. Sandris et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'acide perchlorique anhydre.* Note (*) de M. **Guy Mascherpa**, présentée par M. Louis Hackspill.

Rectification sous 7 cm de mercure de solutions d'acide perchlorique à 65 % en poids et d'acide sulfurique à 95 % dans la proportion de 1 à 3, en volume.

Les préparations existantes [1], délicates à conduire, sont des distillations simples, sous quelques millimètres de mercure de solutions $HClO_4$—H_2SO_4—H_2O comportant un très large excès d'acide sulfurique ou même additionnées d'oléum.

L'appareil décrit ici permet de préparer, avec sécurité, un acide anhydre, totalement incolore avec un débit de 60 g/h. Il fonctionne depuis un an

Description. — Il est reproduit sur la figure.

La solution à rectifier, introduite dans le ballon A, de 500 ml, est portée à ébullition à l'aide d'un chauffe-ballon de puissance maximale 400 W réglée par un alternostat.

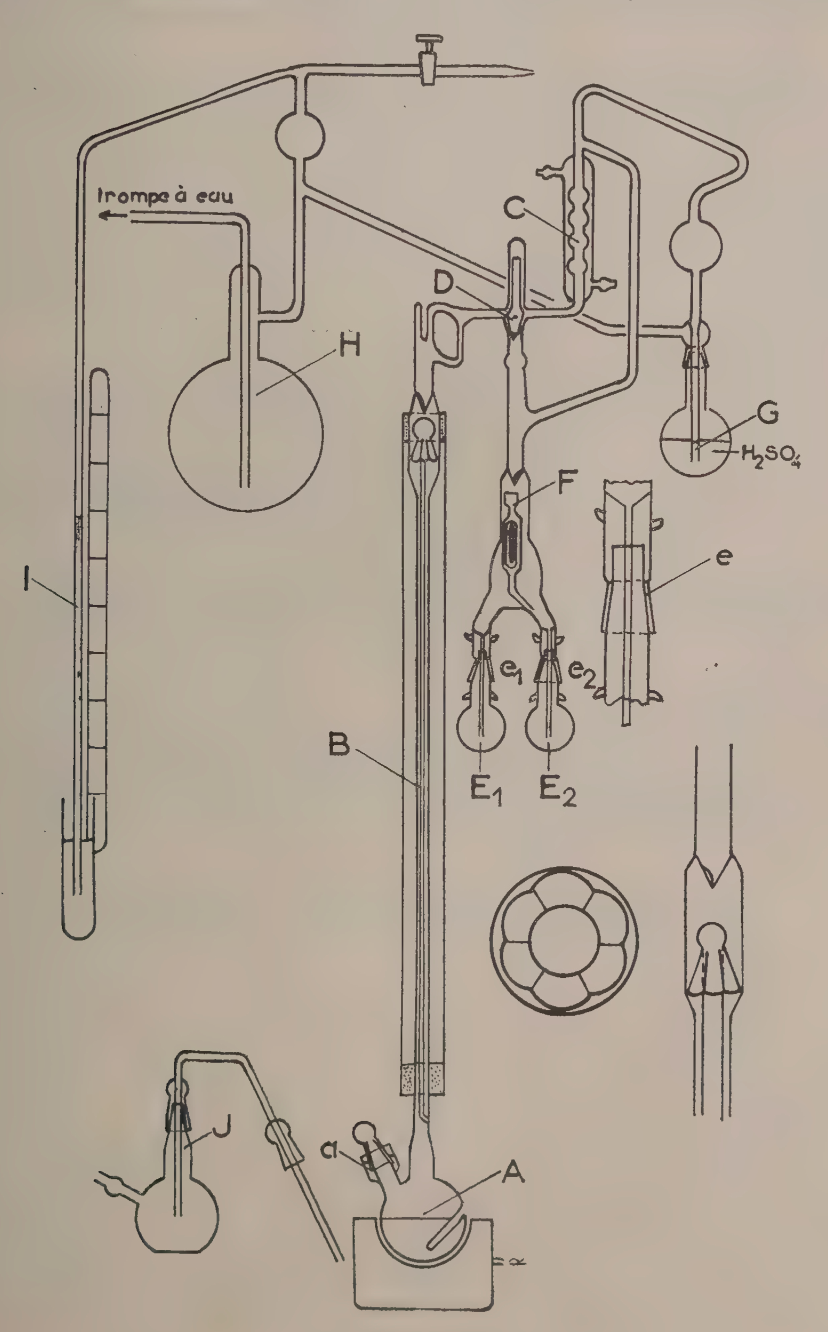
La rectification est assurée par une colonne à film tombant B de 70 cm de hauteur. Celle-ci est constituée de deux tubes concentriques d'espace annulaire 1,5 mm (diamètre intérieur du tube externe : 8 mm; diamètre extérieur du tube interne, : 5 mm). Ce dernier est porteur à sa partie supérieure d'un chapeau répartiteur qui distribue le reflux. La tête de colonne, munie d'un réfrigérant à boule comporte un dispositif de reflux dont l'essentiel est la partie mâle d'un petit rodage, percée à hauteur convenable d'un petit trou par où s'écoule le distillat. Le taux de reflux $R = 1$. Le distillat est recueilli à volonté en E ou E′ par l'intermédiaire d'un tube-entonnoir F solidaire d'un barreau de fer doux que l'on oriente de l'extérieur à l'aide d'un aimant permanent. Un piège à acide sulfurique G et un ballon H de 3 l, servant de volume-tampon, isolent la colonne à rectifier d'une trompe à eau qui permet d'obtenir la pression réduite désirée, et mesurée à l'aide du manomètre 1.

Cet appareil est rigoureusement à l'abri de l'humidité. Presque partout soudé, il ne comporte que trois rodages protégés. Les rodages (*e*) et (*e′*) sont « graissés » à l'acide sulfurique et munis d'une collerette empêchant toute descente d'acide sulfurique dans les récepteurs. Le rodage (*a*) est muni d'une gaine protectrice noyée dans l'acide sulfurique, les fuites sulfuriques y sont sans inconvénient.

Mode opératoire. — On purge d'abord, avec grand soin, l'appareil de toute trace d'humidité. Un courant d'air séché par passage dans une colonne de gel de silice, périodiquement régénéré ($h = 70$ cm) circule pendant, approximativement, 1 h.

Puis, une charge de 250 ml d'une solution constituée d'un quart d'acide perchlorique à 65 % et de trois quarts d'acide sulfurique à 95 %, est introduite dans le bouilleur.

On fixe la pression à 7 cm Hg. On élève progressivement la température. La solution commence à bouillir vers 150° C. La température croît ensuite



progressivement en cours de distillation. Simultanément la température de tête de colonne reste constante (É = 43° C sous 7 cm Hg et 52° C sous 10 cm). On a constaté qu'il n'était pas avantageux de travailler à des pressions plus élevées (risques de décomposition de l'acide rectifié).

Les premières gouttes d'acide, recueillies en E sont légèrement teintées en jaune par des traces de bioxyde de chlore. On arrête la rectification juste avant la brusque montée de température de la tête de colonne, caractéristique de la fin de passage de $HClO_4$ anhydre. L'approche de ce changement est signalé par un ralentissement de la rectification.

L'acide obtenu est immédiatement utilisé, après arrêt de la colonne et remise à pression atmosphérique. Le résidu, qui contient encore 5 % en poids de $HClO_4$ est soutiré au moyen du dispositif J adaptable au ballon A.

Résultats. — On extrait les trois quarts de l'acide introduit dans le bouilleur.

Les caractéristiques des acides recueillis sont les suivantes :

Expériences	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Poids $HClO_4$ (%)	99,98	99,91	100,00	100,02	99,99	99,96
Densités	1,7608	1,7611	1,7608	1,7607	1,7608	1,7607

Pour six échantillons provenant de distillations différentes le titre moyen est de 99,98 % en poids, avec une erreur probable de ± 0,3 %.

Densité corrigée : $d_4^{25} = 1,7608 \pm 0,0001$.

La concordance de ces dernières est une meilleure assurance de la reproductibilité des échantillons que des dosages analytiques, même précis.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) H. E. Rosoe, *J. Chem. Soc.*, 16, 1863, p. 82; Vorlander et Schilling, *Liebigs Ann.*, 1900, p. 310-369; S. S. van Wyck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 48, 1906, p. 1.; Linde; *Z. Electroch.*, 30, 1924, p. 255; K. van Emster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 52, 1907, p. 270, O. E. Goehler et G. R. Smith, *Ind. En. Chem. Anal.*, 3, 1931, p. 55; A. Michaël et W. T. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 23, 1900, p. 44; G. F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 185.

(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Alger.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les aldéhydes α-acétyléniques contenant une autre fonction au bout de la chaîne.* Note (*) de MM. **Roland Epsztein**, **Serge Holand** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Plusieurs aldéhydes de formule $X(CH_2)_nC{\equiv}CCHO$ ($X = -Cl$, $-C{\equiv}CH$ ou $-CO_2C_2H_5$) ont été obtenus par l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur les composés acétyléniques vrais correspondants, suivie d'une hydrolyse. Quelques réactions de ces composés, pour la plupart nouveaux, sont citées.

Les recherches que nous poursuivons depuis un certain nombre d'années sur les composés acétyléniques polyfonctionnels, nous ont conduits à étudier la préparation et les possibilités réactionnelles des aldéhydes α-acétyléniques contenant en position ω un groupement mobile.

De tels composé devaient pouvoir se prêter à un grand nombre de synthèses aussi bien par l'une que par l'autre de leurs fonctions terminales.

Les aldéhydes α-acétyléniques sont connus depuis longtemps et ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Récemment, Howk et Saur [1] ont préparé plusieurs acétals de cette famille en traitant les acétyléniques vrais par l'orthoformiate d'éthyle en présence de sels de zinc :

$$RC{\equiv}CH + HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow RC{\equiv}C{-}CH(OC_2H_5)_2.$$

Nous avons pu, pour notre part, constater que cette méthode est applicable aux composés acétyléniques vrais ω-chlorés, $Cl(CH_2)_nC{\equiv}CH$.

Ainsi, en traitant le chloro-1 heptyne-6 par l'orthoformiate d'éthyle dans les conditions indiquées par les auteurs sus-nommés, nous avons obtenu, avec un rendement de 60 % le diéthoxy-1.1 chloro-8 octyne-2 : (I) $Cl(CH_2)_5C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,3}$ 105-107°; n_D^{20} 1,4565.

De même, le chloro-1 undécyne-10, nous a fourni le diéthoxy-1.1 chloro-12 dodécyne-2 : (II) $Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $É_{10,4}$ 105-110°; n_D^{20} 1,4585.

Nous avons également réalisé cette réaction avec un composé renfermant deux fonctions acétyléniques vraies, l'octadiyne-1.7, $HC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}CH$. En utilisant 1 mol d'orthoformiate, pour 2 mol d'acétylénique, nous avons obtenu le dérivé monosubstitué, le diéthoxy-1.1 nonadiyne-2.8 : (III) $HC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,1}$ 80-81°; n_D^{20} 1,4550, avec un rendement de 45 %, à côté de 15 % du dérivé disubstitué, le tétraéthoxy-1.1.10.10 décadiyne-2.8 : (IV) $((C_2H_5O)_2CHC{\equiv}C(CH_2)_2)_2$, $É_{10,4}$ 140°; n_D^{20} 1,4615; tous deux décrits récemment par Bohlmann, Inhoffen et Herbst [2] qui les ont préparés par réaction magnésienne.

Enfin, cette réaction s'est révélée applicable à un acétylénique vrai contenant en position ω- une fonction ester.

Ainsi, partant de l'heptyne-6 oate d'éthyle [3] $HC{\equiv}C(CH_2)_4COOC_2H_5$, nous avons obtenu, un ester acétal acétylénique, le diéthoxy-8.8 octyne-6

oate d'éthyle : (V) $(C_2H_5O)_2CH.C{\equiv}C(CH_2)_4COOC_2H_5$, $É_{0,25}$ 110-111°; n_D^{20} 1,4455. En milieu alcalin, l'acétal ester se laisse aisément saponifier en acétal acide correspondant, le diéthoxy-7.7 octynoïque : (VI) $(C_2H_5O)_2\,CHC{\equiv}C\,(CH_2)_4\,COOH$, $É_{10^{-4}}$ 110°; n_D^{20} 1,4575.

En présence de nickel Raney, ces divers composés absorbent la quantité théorique d'hydrogène fournissant les dérivés saturés correspondants.

Parmi ceux-ci, certains sont à notre connaissance des composés nouveaux:

diéthoxy-1.1 chloro-8 octane : $Cl(CH)_7CH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,2}$ 80-81°; n_D^{20} 1,4360;
diéthoxy-1.1 chloro-12 dodécane : $Cl(CH_2)_{11}CH\,(OC_2H_5)_2$, $É_{0,2}$ 130°; n_D^{20} 1,4400;
diéthoxy-8.8 octanoate d'éthyle : $(C_2H_5O)_2\,CH(CH_2)_6\,COOC_2H_5$, $É_{0,15}$ 95-97°; n_D^{20} 1,4280;
acide diéthoxy-8.8 octanoïque : $(C_2H_5O)_2CH(CH_2)_6COOH$, $É_{10^{-4}}$ 110°; n_D^{20} 1,4410.

L'hydrolyse des acétals cités ici, au moyen de l'acide oxalique, nous a fourni avec de bons rendements, les aldéhydes acétyléniques et saturés correspondants, presque tous produits nouveaux à notre connaissance.

(VII) Chloro-8 octyne-2 al : $Cl(CH_2)_5C{\equiv}C.CHO$, $É_{0,15}$ 69-70°; n_D^{20} 1,4820; dinitrophénylhydrazone F 55-56°;
(VIII) Chloro-12 dodécyne-2 al : $Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCHO$, $É_{0,15}$ 115°; n_D^{20} 1,4765; dinitrophénylhydrazone F 39°;
(IX) Nonadiyne-2.8 al : $HC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$; $É_1$ 77°; n_D^{20} 1,4825; dinitrophénylhydrazone F 71° (2);
(X) Décadiyne-2.8 dial (2) : OHCC $C(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$, $É_{0,2}$ 105°; n_D^{25} 1,5075; bis-dinitrophénylhydrazone F 194° (2);
(XI) Carbéthoxy-8 heptyne-2 al : $C_2H_5OOC(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$, $É_{0,2}$ 94-95°; n_D^{20} 1,4630;
Chloro-8 octanal : $Cl(CH_2)_7CHO$, $É_{20}$ 123-124°; n_D^{20} 1,4430; dinitrophénylhydrazone F 88°;
Chloro-12 dodécanal : $Cl(CH_2)_{11}CHO$, $É_{0,1}$ 103-105°; n_D^{20} 1,4515; dinitrophénylhydrazone F 98°.

Nous avons, d'autre part, abordé l'étude des possibilités réactionnelles offertes par ces divers composés.

Nous décrirons seulement ici, deux synthèses réalisées à partir du diéthoxy-1.1 nonadiyne-2.8 (III) qui mettent en jeu l'une et l'autre de ses fonctions terminales. En appliquant à l'aldéhyde correspondant (IX) la méthode de réduction duplicative des aldéhydes α-acétyléniques décrite par Piaux et Durand (4), nous avons obtenu un glycol deux fois acétylénique vrai, l'octadécatétrayne-1.7.11.17 diol 9.10 : $HC{\equiv}C(CH_2)C{\equiv}C\,CH(OH)\,CH(OH)\,C{\equiv}(CH_2)_4\,C{\equiv}CH$, F 66°.

Ce composé se rattache à la classe des α-glycols diacétyléniques portant diverses fonctions aux extrémités de leur chaîne et dont certains termes ont été déjà préparés par Koulkes et l'un de nous par une autre voie (5).

En présence de nickel Raney, ce glycol tétra-acétylénique a fourni après absorption de 8 mol d'hydrogène, le glycol saturé correspondant, l'octadécanediol-9.10 : $C_8H_{17}CH(OH)CH(OH)C_8H_{17}$ (6) F 133°.

La deuxième synthèse réalisée est l'oxydation duplicative de l'acétal (III) par l'oxygène en présence de chlorure cuivreux qui nous a conduits à un diacétal tétraacétylénique, le tétraéthoxy-1.1.18.18 octadécatétrayne-2.8.10.16 : $((C_2H_5O)_2CH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4C{\equiv}C)_2$, $É_{10^{-4}}$ 170°; n_D^{20} 1,4310.

A partir de ce diacétal, nous avons préparé directement la bis-dinitrophénylhydrazone du dialdéhyde correspondant, F 142°.

En présence de nickel Raney, le diacétal absorbe 8 mol d'hydrogène, donnant le composé saturé attendu $(C_2H_5O)_2CH(CH_2)_{16}CH(OC_2H_5)_2$, $É_{10^{-4}}$ vers 200°; n_D^{20} 1,4420; bis-dinitrophénylhydrazone du dialdéhyde correspondant, F 108°.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) B. W. Howk et J. O. Saur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4607.
(2) F. Bohlmann, E. Inhoffen et P. Herbst, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1661.
(3) F. R. Taylor et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4263.
(4) L. Piaux et M. H. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.
(5) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785.
(6) F. E. Deatherage et H. S. Olcott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 630.

*(Centre National de la Recherche Scientifique
Institut National de Recherches de Chimie appliquée.)*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la* p-*chlorophénylméthylsulfone*. Note (*) de MM. **Claude Rérat** et **Georges Tsoucaris**, transmise par M. Jean Wyart.

La *p*-chlorophénylméthylsulfone appartient au groupe spatial $P\bar{1}$. La maille a pour paramètres : $a = 11{,}04 \pm 0{,}02$ Å; $b = 7{,}04 \pm 0{,}02$ Å; $c = 5{,}45 \pm 0{,}05$ Å; $\alpha = 91° \pm 1°$; $\beta = 95° \pm 1°$; $\gamma = 95°30' \pm 1°$. Elle contient deux molécules. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, à partir des projections suivant les axes $\vec{c}$ et $\vec{b}$. L'affinement des positions atomiques est en préparation.

La détermination de cette structure est intéressante pour plusieurs raisons :

— La distance $S \rightarrow O$ (1,43 Å) donnée antérieurement par plusieurs auteurs s'est révélée beaucoup trop courte par rapport à la somme des rayons atomiques (1,70 Å); la différence, 0,27 Å, est exceptionnellement importante. A notre connaissance, c'est le plus grand écart observé entre les valeurs théoriques et expérimentales. La détermination précise de la structure des parachloro- et parabromophénylméthylsulfone donnera une nouvelle mesure de cette distance. Nous examinerons alors les diverses raisons qui sont susceptibles d'expliquer cette anomalie.

— L'étude de cette molécule s'inscrit dans un travail d'ensemble [1], dont le but est de préciser les relations entre la configuration moléculaire à l'état solide (connue par l'analyse aux rayons X) et la configuration à l'état liquide (connue principalement par l'étude des moments dipolaires et des spectres infrarouge).

— Les valeurs des distances interatomiques nous donneront des indications sur la conjugaison des électrons π du noyau benzénique avec ceux du groupe sulfonique $—SO_2—$ et de l'atome de chlore.

La maille est triclinique, ses paramètres sont :

$$a = 11{,}04 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad b = 7{,}04 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad c = 5{,}45 \pm 0{,}05 \text{ Å};$$
$$\alpha = 91° \pm 1°; \quad \beta = 95° \pm 1°; \quad \gamma = 95°30' \pm 1°.$$

Elle contient deux molécules et appartient au groupe spatial $P\bar{1}$.

La densité théorique $D_x = 1{,}51 \pm 0{,}01$ g/ml est en accord avec la densité expérimentale $D_m = 1{,}52 \pm 0{,}01$ g/ml.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation des diagrammes de Patterson, rendue plus facile grâce à l'isomorphisme des dérivés chlorés et bromés, a permis la détermination des coordonnées du soufre et du chlore. Plusieurs calculs de facteurs de structure et de densité électronique des projections suivant les axes $\vec{c}$ et $\vec{b}$ ont conduit à un modèle de structure satisfaisant. L'affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés est en préparation.

(*) Séance du 6 mars 1961.

[1] En collaboration avec M. Lumbroso (Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris).

CRISTALLOCHIMIE. — *De la fusion pâteuse et de l'aptitude à vitrifier des oxydes.* Note (*) de M. **Vittorio Garino-Canina**, transmise par M. Jean Wyart.

Les oxydes qui peuvent vitrifier présentent tous le phénomène de la fusion pâteuse (SiO_2, GeO_2, P_2O_3, B_2O_3, ...). Ces deux propriétés doivent donc, probablement, pouvoir être interprétées par la même idée. On constate que les oxydes formateurs de verres, sont caractérisés par des structures ouvertes présentant des valeurs élevées du rapport du volume vide total au volume cationique total et par des cations petits à charge élevée. L'aptitude à vitrifier peut être reliée aux grandes possibilités de désordre du type Frenkel présentée par ces réseaux.

La possibilité de désordre dans un solide dépend du type de structure. Dans un oxyde stœchiométrique nous pouvons nous attendre à des défauts de type Schottky (lacunes) en nombre égal dans le réseau des cations et le réseau des ions oxygène ou à des défauts de type Frenkel (paires lacune-interstitiel) en nombre généralement différent dans les réseaux cationique et anionique.

Il paraît raisonnable d'admettre que la possibilité de désordre de type Frenkel sera d'autant plus grande que les volumes vides sont plus grands et que le volume des ions est plus petit. Si nous considérons que le réseau cristallin n'est pas totalement rigide, ceci étant surtout vrai aux températures élevées, nous pouvons dire que cette possibilité de désordre dépend des rapports V_v/V_c et V_v/V_A entre le volume vide total et les volumes cationiques et anioniques totaux dans un élément de volume donné, par exemple 1 ml ($V_c + V_A + V_v = 1$). Les rapports V_v/V_c, V_v/V_A exprimeront, en quelque sorte, l'idée de « solubilité » des défauts du type envisagé dans une structure donnée.

On peut admettre que, dans beaucoup de cas, le nombre de défauts de type Frenkel dans le système de cations sera plus grand que le nombre analogue affectant le réseau des ions oxygène, les cations ayant des diamètres souvent plus petits que celui de l'ion O^{--} (2,8 Å). Quand nous augmentons la température d'un cristal nous savons que la concentration en défauts de déplacement va en s'accroissant suivant une loi exponentielle $n \sim e^{-(E/2KT)}$, E étant l'énergie de formation d'un défaut de Frenkel, énergie qui sera d'ailleurs différente pour un déplacement de cation ou d'oxygène.

Quand la « solubilité » des défauts ainsi formés est faible ceux-ci tendront à précipiter. Ce processus de « coagulation » tend à diminuer l'énergie de formation d'un défaut isolé et ceci fera augmenter de plus en plus vite le taux d'accroissement du nombre de défauts en fonction de la température, ceux-ci ne restant pas à l'état isolé mais donnant lieu à un nombre de plus en plus grand de « défauts groupés ». Ce facteur seul ne paraît pas suffisant à expliquer la « fusion franche » qu'on observe souvent dans les

oxydes ainsi que dans les autres matériaux, mais il opère sûrement dans le sens d'une transition brusque de l'état solide à l'état liquide.

Dans un réseau caractérisé par une grande « solubilité » des défauts que nous relions à la valeur des rapports V_v/V_c, V_v/V_A, des concentrations élevées en défauts isolés pourront être compatibles avec la structure cristalline qui pourra être caractérisée, aux températures élevées, par un désordre important, donc par des valeurs grandes de l'entropie, ce qui va réduire l'énergie libre du système et opérer donc en faveur de la stabilité. Nous pouvons donc espérer observer dans ces cas un passage continu de l'état solide à l'état liquide, qu'on appelle souvent fusion pâteuse. Ceci serait dû à une augmentation graduelle et continue du nombre de défauts avec la température et aux interactions coulombiennes entre ces défauts (par exemple entre deux cations interstitiels ou entre une lacune et un interstitiel). Ces interactions dépendent évidemment des charges des ions qui constituent la structure considérée et, souvent, principalement des charges des cations. Ces interactions peuvent jouer un rôle important lorsque la concentration en défauts atteint des valeurs élevées.

Nous savons, d'autre part, que certains oxydes, quand ils sont refroidis à partir d'une température supérieure à celle de fusion (température qui est plus ou moins bien définie selon qu'on a une fusion franche ou pâteuse) donnant lieu à ce qu'on appelle un verre. Les oxydes qui forment des verres présentent tous le phénomène de la fusion pâteuse (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, ...) en d'autres termes ils sont caractérisés par des valeurs, élevées de la viscosité un peu au-dessus du point de fusion.

Il est intéressant de calculer la valeur des rapports V_v/V_c, V_v/V_A pour un certain nombre d'oxydes de types différents (*voir* tableau) : le rapport entre le volume vide et le volume cationique varie très fortement d'un oxyde à l'autre.

Z, charge du cation; R, rayon ionique (Pauling) 10^{-8} cm.

Oxyde.	Li_2O.	Na_2O.	K_2O.	Rb_2O.	BeO.	MgO.	CaO.	SrO.	BaO.	ZnO.
Z	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
R (10^{-8} cm)	0,6	0,95	1,33	1,48	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	0,74
$\frac{V_v}{V_c}$	6,3	3,7	1,9	1,7	17,9	5,3	3	3,2	2,2	6,8

Oxyde.	CdO.	B_2O_3 (*).	Al_2O_3.	Ga_2O_3.	In_2O_3.	SiO_2.	GeO_2.	SnO_2.	PbO_2.	TiO_2.
Z	2	3	3	3	3	4	4	4	4	4
R (10^{-8} cm)	0,97	0,2	0,5	0,62	0,81	0,41	0,53	0,71	0,84	0,68
$\frac{V_v}{V_c}$	4,1	455	7,8	8,2	5,7	69,7	21,9	8,1	6,9	7,9

(*) Pour B_2O_3 le calcul a été fait en utilisant la valeur de la densité de la phase vitreuse.

Oxyde.	ZrO_2.	P_2O_5.	As_2O_5.	Sb_2O_5.	Bi_2O_5.	V_2O_5.	Nb_2O_5.	MoO_3.	WO_2.
Z	4	5	5	5	5	5	5	6	4
R (10^{-8} cm)	0,80	0,34	0,47	0,62	0,74	0,59	0,70	0,62	0,66
$\frac{V_v}{V_c}$	5,7	125,8	40,9	41,8	30,3	18,0	13,5	18,0	4,7

Nous constatons que les oxydes qui sont aptes à former des verres (il s'agit de verres d'oxydes simples) sont caractérisés par des valeurs élevées du rapport V_v/V_c de l'ordre de 10 ou 10^2 (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, ...) et par des cations fortement chargés ($Z \geq 3$). Les oxydes qui, sûrement, ne vitrifient pas sont caractérisés par des valeurs de ce même rapport de l'ordre de l'unité, en tout cas inférieures à 10. Les oxydes qui sont considérés dans la littérature verrière comme intermédiaires (pouvant faire partie d'un « réseau vitreux » complexe mais vitrifiant difficilement seuls) ont des valeurs V_v/V_c qui se placent entre celles de deux catégories des formateurs et des non-formateurs de verres. Les oxydes qui se décomposent en dessous ou aux environs de leur point de fusion (Sb_2O_5, Bi_2O_5, As_2O_5, PbO_2, ...) doivent évidemment être considérés avec une attention particulière. A titre d'exemple on peut citer l'oxyde d'antimoine qui prend très difficilement l'état vitreux bien que la valeur du rapport V_v/V_c soit plus élevée pour Sb_2O_5 que pour GeO_2, ce dernier oxyde vitrifiant facilement. Ceci est dû au fait que l'oxyde Sb_2O_5 se décompose en dessous de son point de fusion en perdant de l'oxygène et en se transformant en Sb_2O_3 qui a une structure nettement plus compacte caractérisée par une valeur du rapport V_v/V_c inférieure à 10. On pourrait espérer obtenir l'oxyde d'antimoine sous forme vitreuse en le fondant sous pression d'oxygène.

Le rapport V_v/V_c a été introduit pour interpréter le phénomène de la fusion pâteuse; la corrélation entre ce paramètre et l'aptitude d'un oxyde à vitrifier ne doit pas surprendre étant donné que les matériaux qui vitrifient présentent toujours une grande viscosité un peu au-dessus du point de fusion. L'idée qui permet d'interpréter la formation des verres doit être contenue dans celle par laquelle on interprète la fusion pâteuse ou bien pouvoir en découler.

Nous nous proposons d'exposer dans une prochaine Note quelques idées un peu plus détaillées concernant la formation des verres d'oxydes simples.

(*) Séance du 6 mars 1961.

GÉOLOGIE. — *Présence dans le Val Grana, de Dasycladacées austro-alpines d'âge Anisien terminal-Ladinien, dans des dolomies à faciès « villanovien »*. Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En plusieurs lieux du massif calcaro-dolomitique Maira-Grana ([1]), S. Franchi signala des « Gyroporelles à grandes stèles, rappelant celles de Villanova-Mondovi », associées à des « *Chemnitzia* », etc. Connaissant aujourd'hui, après les travaux de J. Pia ([2]), toute la valeur paléontologique des Dasycladacées, il s'imposait de reprendre minutieusement l'étude des niveaux à Algues de ce massif. Nous apportons ici les premiers résultats concernant un gisement du Val Grana, région où la recristallisation est la plus faible. Elle est, malheureusement, déjà plus forte qu'au célèbre gisement de Villanova, situé à 35 km à l'Est-Sud-Est.

Localisation : Rochers et murettes descendant à l'Est des Case Solano, dans le Valle di Cavoira ([3]), non loin d'un gisement signalé par Franchi.

Roche encaissante : Dolomies épigénétiques plus ou moins fétides, grises à noires mouchetées de blanc; les faciès graveleux à débris d'Algues, de Lamellibranches, de Gastéropodes ravinent souvent des faciès fins varvés; faciès pisolitiques associés [probablement les « *Evinosponges* » des auteurs ? ([4])]. Des faciès identiques se retrouvent à Villanova.

1. Gastéropodes : Étudiés après dégagement à l'acide acétique dilué ([1]). Les déterminations spécifiques ne peuvent pas être faites avec certitude vu le mauvais état de conservation des fossiles, généralement réduits à un moule interne de dolomie grenue blanche et dont l'ouverture n'est plus visible. Les tests, eux-mêmes épigénisés en dolomite, sont parfois observables : ils sont minces, ce qui correspond bien au type général du biotope : un herbier avec gastéropodes brouteurs d'algues. A côté de plusieurs types indéterminables, nous citerons :

a. Undularia (*Toxoconcha*) cf. *uniformis* Stopp. sp. ([5]) *in* Kittl ([6]). Gastéropode turriculé, angle apical 28°, dimensions maximales 3 × 1 cm. Sa détermination spécifique, très incertaine sur nos échantillons [ainsi que sur celui de Villanova figuré par S. Conti ([4])] semble de toutes manières superflue vu les confusions qui semblent régner dans ce groupe des « *Chemnitzia* » de Stoppani [*voir* aussi les espèces *telescopia* Böhm, *jaculum* Stopp. *ontragnana* Kittl ([6])].

b. Omphaloptycha cf. *pachygaster* Kittl (*loc. cit.*, p. 127, *pl.* XIV, *fig.* 8-9). Un exemplaire incomplet, d'environ 3 × 1,6 cm.

c. Cf. *Loxonema Kokeni* Kittl ([7]) ou cf. *Trypanostylus Konincki* Mstr. *in* Kittl ([6]) : gastéropodes turriculés, très voisins, à faible angle apical (18°) et spires nombreuses. Un exemplaire de 2 × 0,5 cm, incomplet.

Ces espèces sont citées de tout le Ladinien austro-alpin, à la Marmolata ([7]), Esino ([6]), parfois à Saint-Cassian ([6]) ainsi qu'à Villanova-Mondovi

pour *Undularia* cf. *uniformis* ([1]). Mais aucun de ces genres n'est stratigraphiquement et paléogéographiquement très localisé.

2. Foraminifères : En lame mince, on observe souvent la silhouette pigmentée de quelques Foraminifères épigénisés en dolomite. M. Cuvillier, qui a eu l'obligeance d'examiner notre matériel, estime impossible de les déterminer. Je les citerai donc seulement comme Arénacés unisériés (cf. *Rheophacidæ* ?) et pelotonnés (cf. *Endothyrinæ* ?).

3. Dasycladacées : On peut les étudier en lames épaisses; les manchons sont épigénisés en dolomite blanche; cette épigénie est le plus souvent complète, mais on peut trouver des faciès où les pores restent çà et là visibles. M. Lemoine a bien voulu participer à l'étude de notre matériel. Mais au total, les difficultés d'observations sont suffisantes pour que nos déterminations soient paléontologiquement provisoires :

a. Formes annelées fines ([8]) : $D = 1$ à $1,8$; $d = 0,6$ à 1; $h = 0,5$ à $1,5$ mm. Pores : vésiculifères groupés par quatre (caractères visibles seulement sur différentes sections).

Détermination probable : *Diplopora* cf. *philosophi* Pia 1920 [bibl. *in* ([2])].

Age : sommet de l'Anisien selon Pia ([2]).

Localisation : Alpes orientales ([2]). Signalé aussi par A. Baretti ([9]) à Villanova-Mondovi, en particulier sous une variété « *gracilis* » très comparable aux nôtres.

b. Formes annelées larges : $D = 2,5$ à 4; $d = 2$ à 3; $h = 1$ à 2 mm. Sans doute davantage encore dans certaines parties (terminales selon Pia) des manchons. Pores : en massues plus ou moins largement ouvertes extérieurement : groupés par quatre (deux en coupe).

Détermination probable : *Diplopora annulata* var. *debilis* Pia 1920 [bibl. *in* ([2])].

Age : Ladinien selon Pia ([2]).

Localisation : Alpes orientales du centre ([2]). Abondant aussi à Villanova selon A. Baretti ([9]). Douteux dans les Médianes et absent dans le Briançonnais s. str.

c. Formes douteuses : cf. *Griphoporella* Pia 1920 ([2]) : large, à calcification très faible et pores béants à l'extérieur. Peut-être dérivée de la précédente ? cf. *Oligoporella* : petites formes annelées extérieurement.

En conclusion, cette association faunistique et floristique s'identifie aisément à certains niveaux des dolomies de Villanova. Des études paléontologiques nouvelles menées tant à Villanova que dans le Val Grana permettront de préciser ressemblances et différences. (Dans le Val Grana, l'absence des Teutloporelles dans l'unique niveau étudié ne signifie sans doute pas son absence dans toute la série à Algues.) On doit d'ores et déjà retenir deux idées :

1° les dolomies des Case Solano, qu'on peut suivre d'un bout à l'autre du massif Maira-Grana, sont d'âge Anisien terminal-Ladinien (au moins en partie);

2° elles appartiennent paléobiologiquement à la province austro-alpine, et non briançonnaise. Elles partagent donc cette appartenance avec les dolomies à *Myophoria inæquicostata* de Pradleves que nous étudiions ici même dernièrement (¹); il nous faudra maintenant préciser les rapports entre ces deux formations.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(¹) *Voir* sur le même sujet : MICHARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1634, *cum. biblio.*

(²) *Mitteil. d. Alpenland. geol. Vereines in Wien*, 33, 1940, p. 11-34, *cum. biblio.*

(³) *F. topo.* 1/25 000ᵉ *Bernezzo.*

(⁴) En dernier lieu S. CONTI, *Atti Acc. Naz. Lincei*, Mém. sér. VII, 3, fasc. 3, 1951.

(⁵) *Pétrif. d'Esino*, 1858, p. 32, *pl.* VII, *fig.* 23.

(⁶) *Annal. K. K. natur. Hofmus. Wien*, 14, 1899, p. 168-170, *pl.* XII, p. 95, *pl.* XI.

(⁷) *Jahrb. K. K. geol. Reichs*, 44, 1894, p. 152, *pl.* VI, *fig.* 5-6.

(⁸) D, diamètre externe; *d*, diamètre interne; *h*, hauteur des anneaux.

(⁹) *Atti Soc. It. Sc. Nat.*, 1919, p. 216-236.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Description, âge et métallogénie du gisement de fer de Milhas (Haute-Garonne).* Note (*) de MM. **Jean Thiébaut** et **Maurice Weppe**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La mine de fer de Milhas est située dans les Pyrénées centrales, au cœur du massif de Milhas, à une quinzaine de kilomètres au Sud-Est de Saint-Gaudens. Ce massif est constitué par des formations essentiellement cristallophylliennes ([1]). Une grande faille de direction Nord 45° Ouest le divise en deux parties. Cette faille est bordée au Nord-Est par un étroit synclinal de marnes gypseuses et cargneules du Keûper et de calcaires dolomitiques du Lias inférieur. Une société minière exploite, au lieu-dit Mourère Rouge, des amas d'oligiste localisés dans le remplissage bréchique de la faille, qui atteint là une vingtaine de mètres de puissance.

La brèche est composée d'éléments de roches encaissantes de taille variable pouvant atteindre 10 cm, le plus souvent fortement modifiés, recristallisés et reliés par un ciment néoformé. On distingue parmi ces éléments : des dolomies triasiques et liasiques, des roches cristallophylliennes à feldspaths altérés et à biotite chloritisée, des roches vertes constituées généralement par du chrysotile, de la chlorite et du quartz. Il a été possible de reconnaître sans équivoque dans des échantillons moins altérés une ophite typique.

Une évolution minéralogique très importante marque le broyage de ces roches. Elle peut être divisée en quatre stades :

1. En premier lieu, à l'intérieur des schistes cristallins, l'association *quartz-albite-chlorite* se substitue plus ou moins complètement aux minéraux originaux, en cristaux enchevêtrés de 0,01 à 0,50 mm. Dans les calcaires dolomitiques, les constituants de cette association se logent dans de petites cassures.

2. Dans des fissures d'ordre millimétrique, postérieures aux précédentes, on observe la même association, mais l'albite est moins abondante et des cristaux d'ankérite apparaissent. A ce stade se rattache une dissémination quasi générale de petits cristaux de pyrite inférieurs à 2 mm se formant indistinctement dans les éléments de la brèche et dans les filonnets de remplissage des fissures.

3. A un stade suivant de fracturation, apparaissent de nouveaux filonnets. Ils contiennent des grains de pyrite broyés et cimentés par des lamelles d'oligiste atteignant le millimètre, dans une gangue d'ankérite.

4. Enfin, localisé cette fois à l'éponte Ouest, un dernier stade de fracturation a permis la mise en place de filons de plusieurs centimètres de puissance et d'amas de plusieurs mètres de large, constitués par de l'ankérite

en gros rhomboèdres et de l'oligiste en écailles de quelques centimètres. Les rares cristaux de pyrite appartenant à ce stade, entièrement broyés, sont antérieurs aux deux autres minéraux.

On peut conclure de ces observations que la paragenèse quartz-albite-chlorite-pyrite-ankérite-oligiste est d'âge postliasique puisqu'elle cimente une brèche dont certains éléments sont constitués par du calcaire liasique.

Dans l'étude du gîte de fer de Lastric (²) dont les caractères sont extrêmement voisins de ceux du gîte de Milhas, nous avons pu situer l'âge de formation du minerai dans des limites comprisees entre les mouvements hercyniens et le Cénomanien. Le gisement de Milhas étant postliasique, *il paraît donc logique de rattacher la minéralisation de ces gîtes à la phase tectonique antécénomanienne.*

La présence dans le gîte de Milhas de l'association quartz-albite-chlorite éclaire sa métallogénie. Dans une récente étude pétrographique (¹) du massif de Milhas, l'existence de ces trois minéraux caractéristiques des formations épizonales, dans des roches gneissiques proches de la grande faille, a été interprétée comme un rétromorphisme. D'autre part dans une étude métallogénique de gisements de wolframite (³), les modifications des roches encaissantes (tourmalinisation, greisenisation, biotitisation, kaolinisation, albitisation) avaient été également interprétées comme un rétromorphisme.

Il est intéressant de souligner que deux raisonnements d'ordres différents aboutissent à une conclusion identique. *Cette convergence tendrait à faire attribuer à un même mécanisme le phénomène pétrographique de la rétromorphose, d'une part, et le phénomène métallogénique de la formation du gîte, de l'autre.*

(*) Séance du 13 mars 1961.
(¹) J. Thiébaut, *Bull. Soc. Histoire naturelle Toulouse*, 95, 1960, p. 321-338.
(²) J. Thiébaut et M. Weppe, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4397.
(³) M. Weppe, *Géol. Appl. et Prosp. minière*, 3, 1950, 207 pages.

(*Faculté des Sciences de Besançon et École des Mines de Nancy.*)

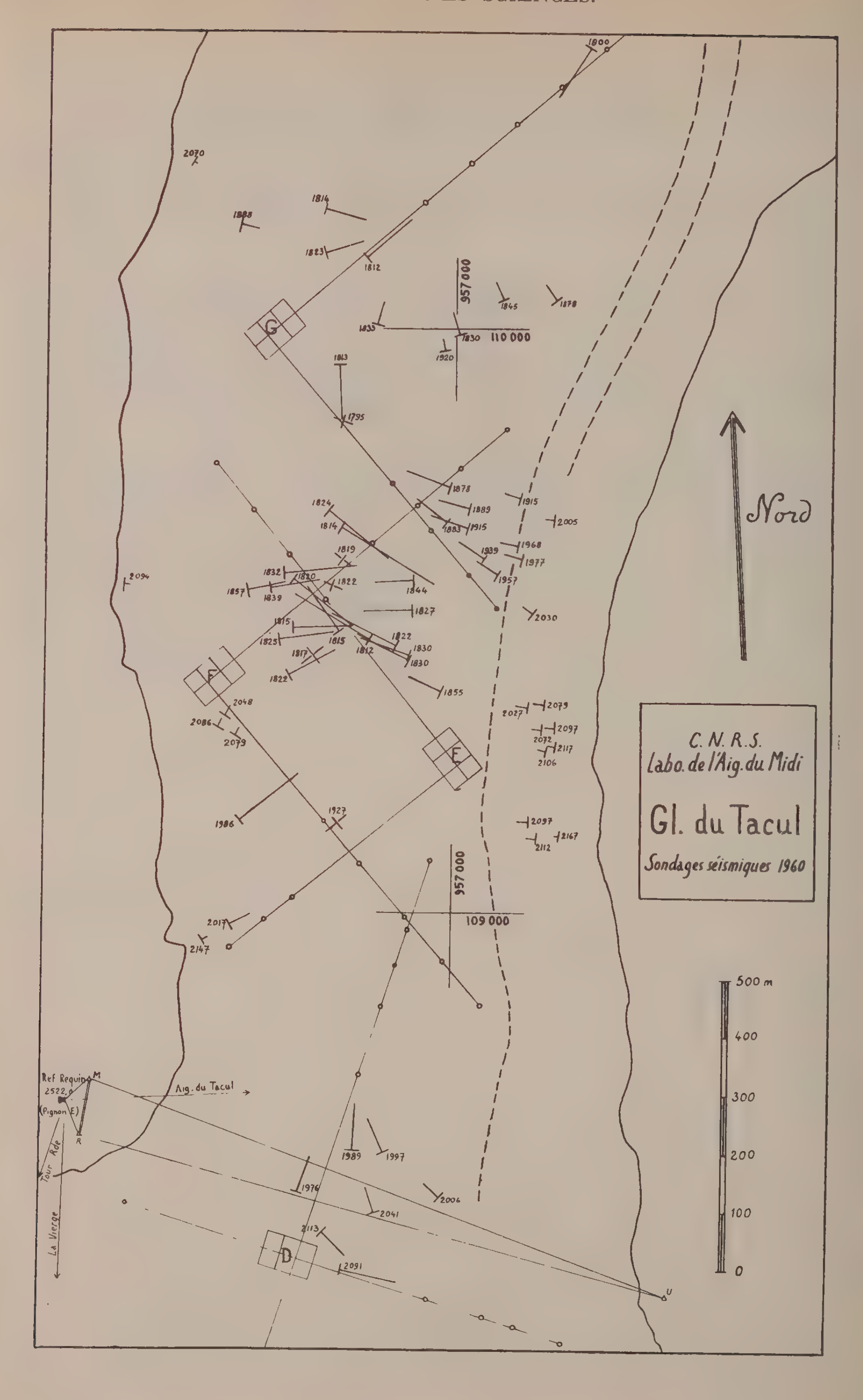
GLACIOLOGIE. — *Épaisseur du glacier du Tacul (massif du Mont-Blanc).* Note (*) de M. **Michel Vallon**, transmise par M. Léon Moret.

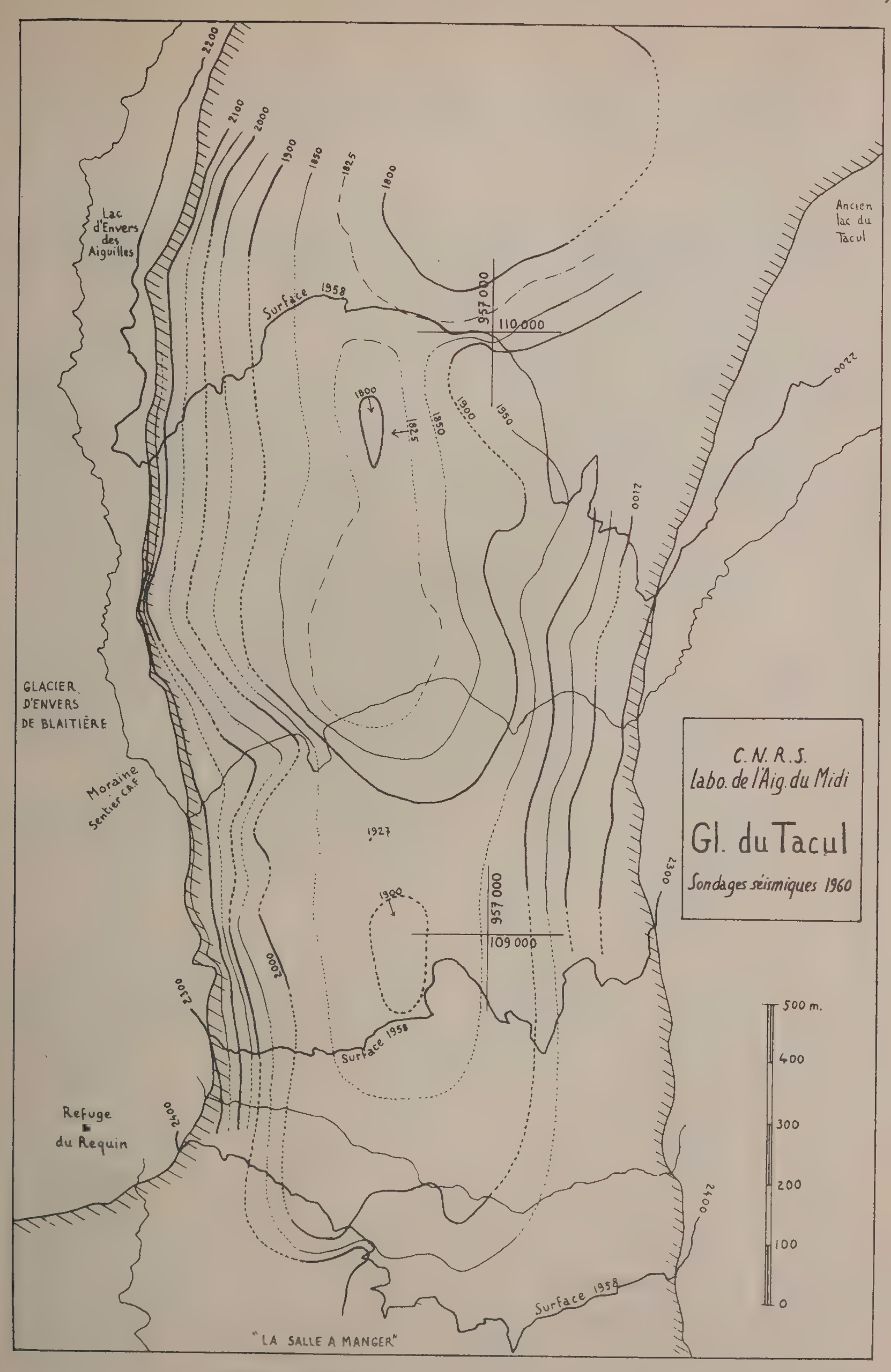
Le lit rocheux a un profil transversal en U, un profil longitudinal en deux paliers, dont l'un au moins est fortement surcreusé. Dans l'axe du glacier, l'épaisseur dépasse un peu 400 m.

Début septembre 1960, le Laboratoire de l'Aiguille du Midi du C. N. R. S. a procédé à des sondages séismiques réflexion sur le glacier du Tacul. Tirs et enregistrements ont été exécutés par la Compagnie Générale de Géophysique. La topographie, entrant dans le cadre d'une étude plus vaste, a été exécutée par MM. Lliboutry, Vallon, Vivet et autres.

Nous avons dépouillé les enregistrements en utilisant une méthode originale, mi-analytique, mi-graphique, imaginée par le Professeur Lliboutry et dont il sera rendu compte par ailleurs. Nous donnons : dans une figure, les éléments ayant servi à la reconstitution du « bed-rock » (emplacement des géophones et des points de tir, quadrilatère de base de la topographie, miroirs trouvés); dans une autre, les courbes de niveau de ce « bed-rock ». On notera en particulier l'existence, cachés sous environ 400 m de glace, de deux verrous entre lesquels se situe un important surcreusement.

(*) Séance du 13 mars 1961.


C. N. R. S.
Labo. de l'Aig. du Midi
Gl. du Tacul
Sondages séismiques 1960
Nord
500 m
400
300
200
100
0
957 000
110 000
109 000
Ref Requin
2522
(Pignon E)
Aig. du Tacul
Tour Rde
La Vierge
G
F
E
D

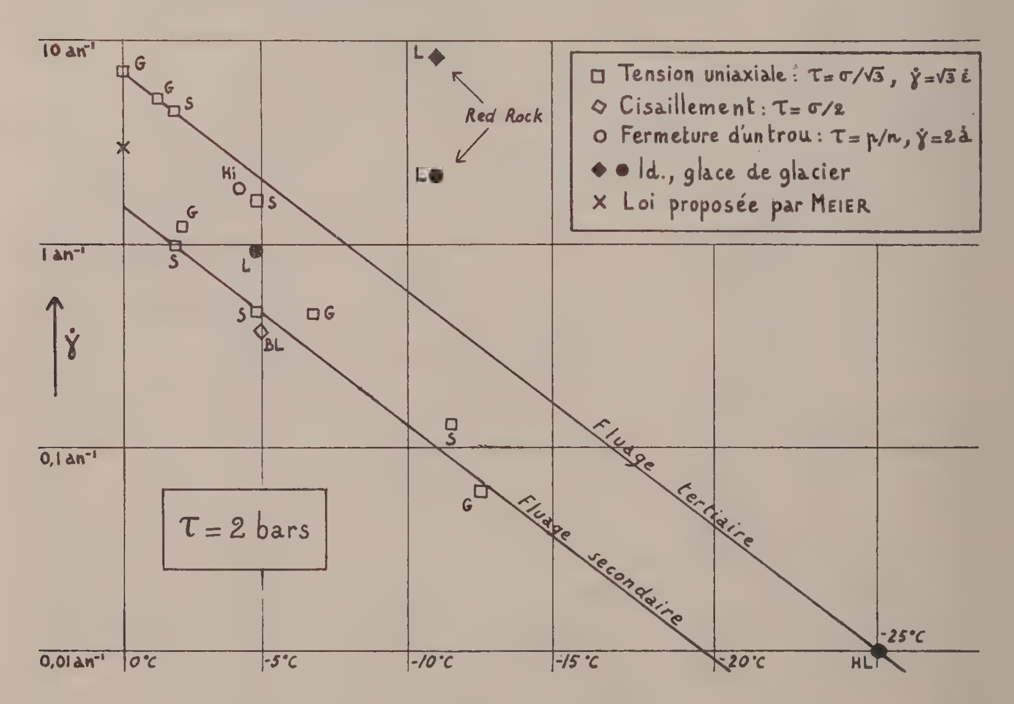


C.N.R.S.
labo. de l'Aig. du Midi
Gl. du Tacul
Sondages séismiques 1960
Lac d'Envers des Aiguilles
Ancien lac du Tacul
GLACIER D'ENVERS DE BLAITIÈRE
Moraine Sentier C.A.F.
Refuge du Requin
"LA SALLE A MANGER"
Surface 1958
957 000
110 000
109 000
1927
500 m.
400
300
200
100
0

GLACIOLOGIE. — *Température des couches inférieures et vitesse d'un Inlandsis.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

On discute l'influence de la température sur la vitesse de fluage de la glace. En tenant compte de la chaleur de déformation on établit des formules très simples pour les températures basales, la vitesse et le profil d'équilibre d'un Inlandsis.

Nous avons porté les vitesses de cisaillement effectives de la glace $\dot{\gamma}$, trouvées par différents auteurs et ramenées à une tension de cisaillement effective τ de 2 bars, en fonction de la température θ par rapport au point de fusion. Les valeurs sont très cohérentes, si l'on distingue soigneusement le fluage permanent avant et après recristallisation paracinématique ([1]). Seules sont aberrantes les mesures de Landauer dans le tunnel de Red Rock creusé tout contre le lit de l'Inlandsis ([2]). La figure montre que les deux fluages croissent avec la température comme $e^{-(F/RT)}$ avec $F = 35{,}4$ kcal/mole. Soit sensiblement comme $e^{k\theta}$, avec $k = 0{,}25$.



Le gradient géothermique G dans la glace immobile étant d'environ 1° C/44 m, il s'ensuit que pratiquement seuls les 200 premiers mètres d'un Inlandsis sont susceptibles de se déformer. Mais la déformation dégage une chaleur rapidement supérieure au flux terrestre. En négligeant

le froid apporté par convection (ce qui se justifie dans la couche basale), on a (les indices o désignant les valeurs tout contre le bedrock) :

$$K\frac{d^2\theta}{dz^2} = -\frac{\tau\dot{\gamma}}{2J}e^{-k(\theta_0-\theta)}.$$

Dans la couche inférieure, τ peut être considéré comme constant, mais non $\dot{\gamma}$. En posant : $\Gamma = \sqrt{\dot{\gamma}_0\tau/k\,JK}$ et $G/\Gamma = u_0$ la solution de cette équation est

$$z\sqrt{G^2+\Gamma^2} = (\theta_0-\theta) + \frac{2}{k}\operatorname{Log}\left(\frac{\sqrt{1+u_0^2}+\sqrt{1+u_0^2-\exp[-k(\theta_0-\theta)]}}{\sqrt{1+u_0^2}+u_0}\right).$$

C'est $\sqrt{G^2+\Gamma^2}$ qui doit remplacer G dans les calculs de Robin [3] ou de Bogoslovsky [4].

Dans les couches basses, et hors de la région centrale u_0 et $k(\theta_0-\theta)$ sont petits (u_0 s'annule si la base est au point de fusion). Cette expression devient sensiblement

$$k(\theta_0-\theta) = \left(\frac{k\Gamma z}{2}\right)^2,$$

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz}\dot{\gamma}_0 e^{-\left(\frac{k\Gamma z}{2}\right)^2}.$$

A quelques centaines de mètres du lit la vitesse devient constante et égale à

$$u = \dot{\gamma}_0\frac{\sqrt{\pi}}{k\Gamma} = \sqrt{\frac{\pi JK\dot{\gamma}_0}{k\tau}},$$

Numériquement, si τ est en bars, $\dot{\gamma}_0$ en radians par an :

$$JK = 700 \text{ bar.m}^2/\text{an.deg}, \qquad u = 94\sqrt{\frac{\dot{\gamma}_0}{\tau}} \quad (\text{m/an}).$$

On sait que, sauf dans la région centrale des Inlandsis, τ reste voisin de 0,8 bar, aussi bien au Groenland (profil Expolaires) que dans l'Antarctique (profil Mirny-Pionerskaya). A l'intérieur du continent, l'augmentation de θ_0 en allant vers la côte fait croître $\dot{\gamma}_0$, même si τ est constant. Plus près de la côte, la base de l'Inlandsis est au point de fusion, et donc u devient *grosso modo* constant. Cela est lié à une divergence des vitesses, les profils ayant été tracés entre les bassins de drainage des glaciers émissaires.

Les mesures de Meier [5] au Saskatchewan Glacier, de Glen en laboratoire, de l'équipe anglaise au glacier d'Aletsch, et les nôtres sur la Vallée Blanche donnent, à 10 % près, pour la glace tempérée et $0,5 < \tau < 1,3$ bar :

$$\dot{\gamma} = 0,164\,\tau^3 \quad \text{ce qui entraîne :} \quad u = 38\tau.$$

Le profil d'équilibre d'un Inlandsis, si le sol était plan et horizontal,

la précipitation nette P (en mètres de glace) constante et la *base partout au point de fusion*, serait

$$\left(\frac{x}{L}\right)^2 + \left(\frac{h}{H}\right)^3 = 1, \qquad \text{avec} \quad P = 2{,}23\,\frac{H^3}{L^2},$$

Pour le Groenland il faudrait dans ces conditions P = 0,33 pour qu'il soit en équilibre (et non 0,49, valeur moyenne de ces dernières années). Mais il se peut que, à la fois, la base n'atteigne pas la fusion et la glace basale du Groenland soit plus plastique.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) S. Steinemann, *Beitr. Geologie der Schweiz*, nº 10, 1958, 72 pages.

(2) J. K. Landauer, *S. I. P. R. E. Res. Rep.*, 33, 1957, 6 pages.

(3) J. de Q. Robin, *J. Glac.*, 1955, 2, p. 523.

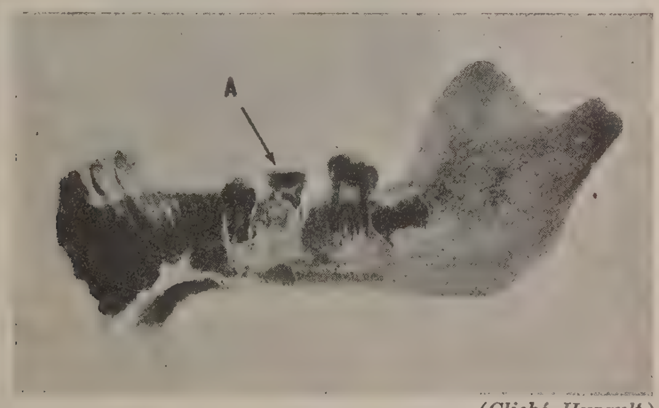
(4) V. N. Bogoslovsky, *Symp. Cham. A. I. H. S.*, 1958, p. 287 et *Sovietskaya Antarktitcheskaya Expeditsya*, nº 10, p. 309.

(5) M. F. Meier, *Geol. Survey Prof. Paper* 351, 1959, 70 pages.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Remarques sur certains aspects de la mandibule de l'enfant d'Ehringsdorf.* Note (*) de M. **Pierre Legoux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Cette mandibule découverte en 1916 à Ehringsdorf, près de Weimar, a été reconstituée et décrite par Hans Virchow en 1920 (1). Elle est l'exemple classique de l'ordre d'éruption M 2-P 2 chez les Hominidés fossiles. La similitude de cette succession avec celle que présentent les primates et les anthropoïdes en fait une référence de choix pour marquer la transition vers l'ordre P 2-M 2 des hommes actuels.

L'état de la pièce et les conclusions qui en découlent ne semblent pas avoir été mis en doute jusqu'en 1957. A cette date, K. Koski et S. M. Garn (2) attirèrent l'attention sur le fait que la molaire temporaire qu'elle présentait à l'origine (*fig.* 1), avait été remplacée par une molaire permanente



(*Cliché Hurault.*)

[Reproduit d'après K. Koski et S. M. Garn (2).]

Fig. 1. — Radiographie de la mandibule dans l'état où elle a été transmise à Virchow avant qu'il la reconstitue et telle qu'elle est publiée dans son étude de 1920.
Il faut noter la présence d'une *m* 2 (signalée par la flèche A) entre une P 2 et une molaire permanente, ce qui ne correspond à aucun ordre d'évolution connu.
Par ailleurs des traits de fractures diverses sont décelables : dans la région antérieure basilaire, après la I 2, de chaque côté de la P 2, ainsi que de la *m* 2.
Il est flagrant que la portion osseuse portant la dent temporaire est étrangère aux autres parties de la mandibule.

trouvée dans le voisinage durant la fouille (*fig.* 2). Or, l'examen des deux clichés apporte d'autres constatations beaucoup plus importantes.

On peut estimer que la pièce, dans son état actuel, est le résultat d'un montage délibéré et non la reconstitution d'un état naturel. Il faut constater en effet que :

1° Il n'est pas certain que la P 2 en désinclusion, à gauche, appartienne à la mandibule. Le trait de fracture situé après la I 2 et la matière de

jonction qui s'étend ensuite indiquent nettement une reconstitution. Or si l'on reporte les dimensions (quelle que soit l'échelle de la reproduction) des P 1 et C de droite, à l'emplacement où elles manquent à gauche, il subsiste un diastème important entre elles et la P 2. Cela est d'autant plus étonnant que la régularité topographique autant qu'évolutive de l'arc antérieur ne laisse pas supposer une telle éventualité. En admettant même un retard d'évolution, à gauche, puisque la canine permanente est présente à droite, il ne peut jouer qu'en faveur de la présence de la canine temporaire. Or le diamètre mésio-distal de cette



(*Cliché Hurault.*)

[Reproduit d'après K. Koski et S. M. Garn (2).]

Fig. 2. — Photographie de la mandibule telle qu'elle est reconstituée par Virchow. La m 2 qui était présente sur la radiographie est ici remplacée par une molaire permanente dont le plus grand diamètre mésio-distal comble les espaces entre la P 2 et la M 2 supposée (flèche B). En arrière de cette dernière il est possible de distinguer une autre molaire incluse.

Il faut noter en outre la solution de continuité linguale qui existe en avant de la P 2. Elle est comblée par de la matière de jonction dont la justification est à prouver. Les traits de fracture derrière I 2 et à l'aplomb de la cuspide disto-linguale de la molaire rapportée se distinguent nettement.

dent est plus étroit que celui de la permanente. La largeur de l'espace signalé en serait augmentée et une telle disposition devient encore plus invraisemblable. De plus, on peut constater que la P 2 se trouve en position linguale par rapport à la courbe antérieure, ce qui est encore pour le moins surprenant.

2° La radiographie montre l'existence d'une m 2 placée sur une portion osseuse séparée du reste de la mandibule par deux traits de fracture,

après une P 2. Cet ordre n'existe pas dans la nature. Les prémolaires permanentes remplacent les molaires temporaires mais ne peuvent être placées *avant* elles sur l'arcade.

3° Le remplacement de cette m 2 par une molaire permanente sur la partie osseuse sous-jacente qui a été laissée en place est totalement injustifiée. Les espaces visibles sur la radiographie entre P 2-m 2-M 2 ont disparu sur la photographie du fait que la dent permanente de remplacement a un plus grand diamètre mésiodistal que la molaire temporaire enlevée. Cette substitution ne peut avoir eu pour but que rendre plausible un ordre M 2-P 2 que cette mandibule ne présentait pas.

4° Un autre trait de fracture, précédé d'un espace, situé en avant de la M 2 supposée prouve que cette portion postérieure ne peut correspondre à la partie portant la m 2, ni à la région où se trouve la P 2, car cet espace ne trouve aucune justification.

Il faut noter enfin que l'ensemble de la mandibule présente une longueur étonnante pour un enfant, puisqu'elle est sensiblement la même que celle des mandibules adultes de Mauer et de l'*Atlanthropus mauritanicus*. Il ne peut cependant pas s'agir d'une espèce géante car les dents sont d'une taille courante.

Cette mandibule est donc arbitrairement constituée de fragments étrangers les uns aux autres. Les divers stades d'évolution dentaire qu'elle présente ne concordent d'ailleurs pas entre eux. Il ne peut donc plus être question de s'y référer pour prouver l'ordre de succession M 2-P 2 chez les Hominidés puisque cet assemblage semble être un faux, qui ne peut être invoqué pour prouver un ordre d'évolution en contradiction avec des aspects biologiques évidents.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) H. Virchow, *Die Menschlichen Skeletreste aus dem Kampf'schen Bruch in Travertin von Ehringsdorf bei Weimar*, Gustav Fischer, Iena, 1920.

(2) K. Koski et S. M. Garn, *Amer. J. Phys. Anthrop.*, nouv. série, 15, n° 4, 1957, p. 469 et 488.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de diverses doses de cuivre sur la respiration du début de croissance de la plantule de laitue « Trocadéro à graines noires ».* Note de Mlle **Jeanne Berducou** et Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Raoul Combes.

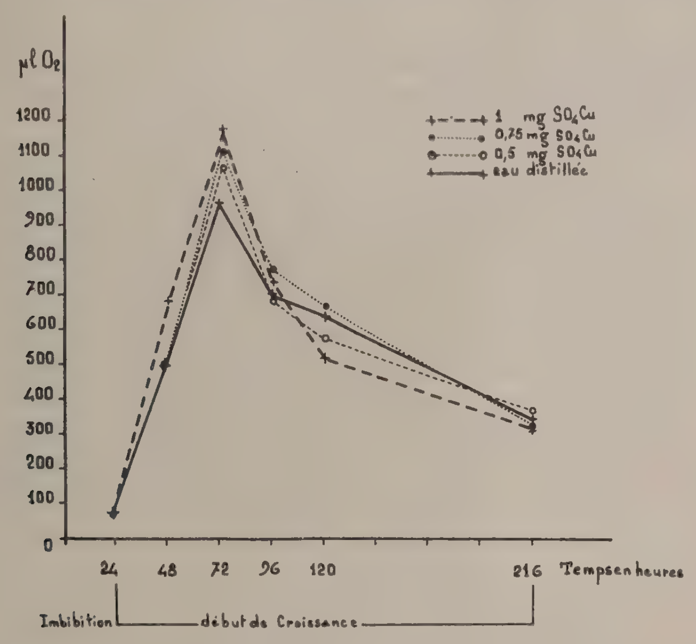
Des doses de 0,5 à 1 mg de $CuSO_4$ par litre activent la respiration du début de croissance de la plantule de laitue « Trocadéro à graines noires ». Les mesures d'activité de quelques enzymes cupriques ne permettent pas d'établir une corrélation entre ces enzymes et l'intensité respiratoire constatée.

L'un de nous ayant démontré l'action positive du sulfate de cuivre sur la croissance d'un microorganisme [1], il était intéressant d'étudier le comportement de ce métal vis-à-vis d'une plante supérieure. Nous avons choisi comme matériel d'expérience des graines sélectionnées de laitue « Trocadéro à graines noires ». Des essais préliminaires effectués dans les conditions suivantes : trempage des graines durant 24 h dans les différentes solutions; germination dans des boîtes de Pétri sur papier filtre imbibé avec l'eau contenant les diverses doses de cuivre mises dans une étuve vitrée à la température de 24° C; degré hygrométrique 75 %, ont mis en évidence que les doses de 0,50, 0,75 et 1 mg de $Cu\,SO_4$ pur du commerce par litre d'eau bidistillée activent le début de croissance de la plantule. Des doses plus élevées de 2, 5 et 10 mg/l conduisent progressivement à des phénomènes de toxité [2]. L'activation est particulièrement nette lorsque les graines ont germé et commencé à croître en présence de 1 mg $Cu\,SO_4$ par litre. L'étude de l'incidence de ce fait sur la respiration fait l'objet de la présente Note. Cette fonction a été étudiée sur les phases de la germination *sensu stricto* (terme utilisé par Evenari dans ses recherches sur les graines de laitue variété « Grand Rapids ») [3]. Nos mesures respiratoires commencent dès l'apparition de la radicule et sont poursuivies durant 9 jours, elles intéressent donc le début de la croissance. La technique opératoire est la suivante : dans la fiole de Warburg nous disposons 15 semences de laitue d'aspect identique, ayant germé dans les conditions précitées, plus 2 ml d'eau bidistillée ou 2 ml des diverses solutions de $Cu\,SO_4$. Dans la cupule centrale du dispositif on met de la potasse à 20 % destinée à absorber le CO_2 dégagé par les plantes. Certaines fioles témoins ne contiennent pas de potasse. Chaque traitement comporte quatre répétitions; la durée des mesures est de 120 mn par expérience. Les résultats manométriques du QO_2 μ 1/100 mg de graines sont rassemblés dans la figure.

Ils font ressortir que la respiration des plantules augmente et présente un maximum d'intensité au bout des 72 h suivant le début du trempage, elle diminue ensuite. Les doses de 0,50 et 0,75 mg par litre de sulfate de cuivre augmentent également la respiration, mais ce fait est surtout marqué lorsque les graines ont été en contact durant la germination et le début de

croissance avec une solution contenant 1 mg par litre de sulfate de cuivre. Nous constatons aussi que lorsque l'intensité respiratoire diminue cette dose de sel de cuivre entraîne une inhibition de la respiration par rapport à celle des témoins. Ce phénomène n'a pas de répercussion ultérieure sur la vigueur des plantules.

L'augmentation de la respiration est-elle en rapport avec une activité accrue de certaines oxydases cupriques? Les recherches entreprises dans cette voie ne nous paraissent pas concluantes pour l'instant.



Influence de différentes doses de $CuSO_4$ sur la respiration des graines de laitue « Trocadéro » en $QO_2\mu$ 1/100 mg graines.

Nous avons prélevé des plantules 72 h après le début de trempage et après séchage à froid dans le vide du chlorure de calcium nous avons déterminé les activités enzymatiques, par la méthode manométrique, sur 20 mg de matériel sec et broyé, dans les conditions expérimentales analogues à celles signalées par Lacave-Beauchamp [4].

Les unités d'activité choisies correspondent à la disparition de 10^{-5} M de substrat en 60 mn pour la tyrosinase, 20 pour la catécholase, 60 pour la *p*-diphénoloxydase, 60 pour l'acide ascorbique oxydase.

Nous constatons qu'il n'y a aucune différence d'activité enzymatique entre les témoins et les plantes traitées avec du cuivre. Les résultats rapportés à 1 g de matière sèche s'établissent comme suit : aucune activité de la *p*-diphénoloxydase. L'*o*-diphénoloxydase est très active (127 U). La tyrosinase (50 U) l'acide ascorbique oxydase (20 U) présentent une activité moyenne. Il serait intéressant de reprendre le problème en effectuant des

mesures au stade apparition des radicules. D'autre part le fait qui semble se préciser d'une corrélation possible entre le contenu en Cu^{++} et l'activité des cytochromes (Wainio, Wende, Shimp) [5] nous permet de supposer que dans le cas étudié il pourrait y avoir une augmentation d'oxydations biologiques dans ce sens. Il n'est pas impossible non plus que le cuivre ait exercé une action catalytique sur l'oxydation des acides gras dans le métabolisme lipidique des graines étudiées. Ces aperçus ouvrent la voie à de nouvelles recherches vers lesquelles nous nous orientons.

(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 127.
(2) J. Berducou et J. Phipps, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 96, 1961, p. 1.
(3) M. Evenari, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 3, nº 4, 1957, p. 105-124.
(4) C. Lacave-Beauchamp, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2430.
(5) W. W. Wainio, C. V. Wende et N. F. Shimp, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2423.

(*Laboratoire de Physiologie
et d'Agronomie de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'intégration du $^{14}CO_2$, à la lumière, par* Chlorella pyrenoidosa *Chick traitée par le 3-amino-1.2.4-triazol.* Note de Mlle **Éveline Guérin-Dumartrait**, présentée par M. Raoul Combes.

Sous l'action de l'aminotriazol, la radioactivité totale fixée à la lumière par les Chlorelles est réduite de 50 à 60 %. L'intégration du ^{14}C dans les glucides libres est fortement inhibée alors qu'elle l'est relativement moins dans les acides aminés. Le ^{14}C est incorporé dans les protéines dans le même rapport que pour les témoins.

Sous l'action de l'aminotriazol, l'intensité photosynthétique de *Chlorella pyrenoidosa* est diminuée alors que l'intensité respiratoire est exaltée [1]. Il a paru intéressant d'étudier, à l'aide de $^{14}CO_2$, l'incorporation du carbone, à la lumière, par les Chlorelles traitées par ce toxique.

Les algues sont cultivées et soumises pendant 7 jours à l'action de l'aminotriazol à la concentration de 500 mg/l, dans les conditions indiquées précédemment. Elles sont ensuite récoltées et réparties en quatre lots de 5 ml d'algues en suspension dans 120 ml de milieu de culture dilué 10 fois et de pH 7,85. Elles sont préilluminées 1 h à 30 000 lx, puis reçoivent 2,96 mg de $HNa\,^{14}CO_3$, d'activité 440 μC, dissous dans 5 ml de milieu dilué. La température est de 28° C. Après 1/2, 2, 10 ou 30 mn de photosynthèse à 30 000 lx, les algues sont fixées par projection dans du méthanol bouillant.

La séparation des substances solubles, extraites par du méthanol aqueux, est faite par chromatographie bidimensionnelle sur papier, soit directement, soit après passage sur résines cationiques. La radioactivité des substances séparées et celle du résidu insoluble sont déterminées. Pour les algues ayant fixé du ^{14}C pendant 30 mn, les substances libérées par hydrolyse acide du résidu insoluble, sont également séparées à l'aide de résines cationiques, et la radioactivité des éluats est évaluée.

Les principaux résultats obtenus figurent dans le tableau ci-joint. Il apparaît que la radioactivité totale acquise par gramme de substance sèche est généralement réduite de 50 à 60 % et que cette radioactivité est répartie de façon voisine entre les fractions soluble et insoluble dans les algues traitées et dans les témoins.

La répartition de la radioactivité entre les groupes de substances solubles, exprimée en pour-cent de la radioactivité fixée dans la fraction soluble totale, est peu modifiée pour les composés phosphorylés (C. P.) et les acides organiques (A. o.) essentiellement représentés par l'acide malique. Les pourcentages de la radioactivité, trouvés pour les glucides libres (G. l.) sont diminués. Les pourcentages concernant les acides aminés (A. am.) sont au contraire augmentés. Les différences sont maximales après 30 mn d'exposition. Sous l'action de l'aminotriazol, la radioactivité fixée dans les glucides libres est réduite alors d'environ 95 % pour la fraction glucidique totale, saccharose compris. La radioactivité fixée dans les acides aminés

ne l'est que de 40 %. Cette forte diminution de la radioactivité des glucides libres est à rapprocher des observations de Nguyen-Thi [2] selon lesquelles la teneur en glucides réducteurs et en saccharose des feuilles de Riz traitées par l'aminotriazol est réduite de 50 % environ.

Radioactivité totale (Rad.) et radioactivité de la fraction soluble (Rad. F. S.), en milliers d'impulsions par minute, pour 1 g de substance sèche.

Pourcentage de la radioactivité totale, trouvé dans la fraction soluble (F. S. % Rad.).

Pourcentages de la radioactivité de la fraction soluble (% Rad. F. S.), trouvés pour les différents groupes de substances solubles.

(Tm, témoin; A. T., algues traitées.)

Durée de la fixation de $^{14}CO_2$.		Rad.	Rad. F. S.	F. S. % Rad.	% Rad. F. S. C. P.	G. l.	A. o.	A. am.
1/2 mn	Tm......	54	51	94,4	42,9	2,7	20,7	33,7
	A. T.....	28	26	93	40,6	2	15,2	42,2
2 mn	Tm......	150	140	93,3	49,4	4,5	11,3	34,8
	A. T.....	98	91	92,8	46,2	3,3	11,6	38,9
10 mn	Tm......	654	465	71,1	34,2	16,5	5,7	43,6
	A. T.....	260	199	76,5	25,5	4,1	7	63,4
30 mn	Tm......	1 470	998	67,9	24,9	17,5	10,1	47,5
	A. T.....	628	430	68,5	23,3	2,7	7,9	66,1

Parmi les acides aminés, l'α-alanine, l'acide glutamique et l'arginine sont un peu plus radioactifs pour les algues traitées que pour les témoins.

En ce qui concerne la fraction insoluble, environ 30 % de la radioactivité totale fixée par les algues traitées et par les témoins sont retrouvés dans les protéines.

L'aminotriazol détermine donc, en plus d'une diminution de la fixation du $^{14}CO_2$ à la lumière, une forte inhibition de l'incorporation du ^{14}C dans les glucides libres, accompagnée d'une augmentation relative de la vitesse de synthèse de quelques acides aminés.

Ces résultats expriment :

1° la diminution de l'intensité de la photosynthèse qui accompagne la diminution de la teneur en chlorophylles des algues traitées [*cf.* [1]];

2° une déviation du métabolisme au niveau de l'utilisation de l'acide phosphoglycérique soulignée par le fait que la synthèse des acides aminés est moins réduite que celle des glucides, ainsi qu'on le constate également en présence d'éclairements faibles [3] ou sur des feuilles étiolées [4];

3° une diminution de la vitesse de condensation des hexoses en saccharose, un composé de glucose et d'aminotriazol pouvant se former aux dépens du glucose-1-P nécessaire à la synthèse du saccharose [5].

(1) E. Guérin-Dumartrait, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3044.
(2) S. Nguyen-Thi, *Comptes rendus*, 252, 1961, (à paraître).
(3) M.-L. Champigny, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 65-216.
(4) J. Billot et C. Leroy, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 477-522.
(5) J. F. Fredrick et A. C. Gentile, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 761-765.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'estérification des acides organiques dans les produits végétaux lors de leur stabilisation par l'alcool.* Note (*) de MM. **Jules Carles** et **Armand Lattes**, présentée par M. Raoul Combes.

On trouve toujours des esters lorsqu'on étudie les acides organiques après les avoir extraits du végétal par l'alcool éthylique. Cette estérification nous paraît impossible à éviter, mais on peut facilement la mettre en évidence et la doser.

De tous les solvants utilisés en Physiologie végétale pour étudier les composants des végétaux, il n'en est pas de plus répandu et de plus pratique à la fois que l'alcool éthylique. Ce liquide n'est pourtant pas sans danger pour certains composants tels que les acides organiques et nous avons déjà démontré qu'un acide inconnu signalé par Jermstad et Jensen dans l'aconit et que nous retrouvions régulièrement dans toutes les plantes riches en acide aconitique n'était autre que du monoaconitate d'éthyle [1].

De telles transformations sont beaucoup plus courantes qu'on ne le pense et l'on trouve toujours des esters lorsqu'on fait la fixation du matériel végétal et l'extraction des acides organiques par l'alcool éthylique.

Les esters, lorsqu'ils possèdent encore une ou plusieurs fonctions acides, apparaissent aussi bien dans les chromatogrammes sur papier que dans les chromatogrammes sur colonne, avec certaines difficultés cependant. Comme on se garde, en effet, de trop surcharger les chromatogrammes sur papier pour éviter de grosses taches qui formeraient des traînées indistinctes, certains esters peu abondants risquent de n'être présents qu'à des taux trop faibles pour être révélés, sans compter qu'ils réagissent moins bien aux révélateurs que les acides dont ils sont issus. On voit très souvent apparaître des esters des diacides ou des triacides les plus abondants, acide malique, acide citrique, acide aconitique; par contre, le monooxalate d'éthyle qui, à cause de sa courte chaîne carbonée se forme cependant très facilement, n'apparaît pas, en raison même de son instabilité [2].

Par suite de l'estérification, la tâche de l'acide citrique, par exemple, se triple, car les esters passent de la zone des triacides dans celle des diacides et des monoacides. Cet allongement du R_f se fait d'une façon très précise et nous avons même pu calculer la relation qui unit le R_f des esters avec celui des acides dont ils sont issus [3]. Dans notre système de solvants, éthanol-ammoniaque et butanol formique [4] le monocitrate d'éthyle se situe à la hauteur de l'acide succinique et assez près de lui, tandis que le dicitrate s'en va beaucoup plus loin, au-delà de l'acide lactique.

Dans les dosages au sortir d'une colonne de célite ou de silice, les seuls esters à paraître nettement sont encore ceux des acides les plus abon-

dants : tout au début du chromatogramme, avant même l'acide fumarique, on voit émerger le pic du malate d'éthyle entre les deux pics inégaux du dicitrate et du monocitrate d'éthyle celui-ci étant régulièrement 4 à 5 fois plus abondant que le dicitrate.

Un autre pic est susceptible d'apparaître en un endroit tout à fait inattendu, juste un peu avant l'acide malique. Il s'agit de l'acide citrique dont les esters sont déjà entraînés dans la colonne par le seul chloroforme. En milieu très acide, la saponification interviendrait alors qu'ils ont déjà commencé à migrer et la vitesse de migration cesse dès lors d'être celle des esters pour devenir celle de l'acide. Or, le premier et même le deuxième solvant sont incapables d'entraîner l'acide citrique qui reste sur place dans la colonne jusqu'à ce qu'un solvant assez puissant balaie toutes ces portions d'acide pour en former un petit pic supplémentaire qui marque l'endroit où serait sorti l'acide citrique s'il n'avait pas eu toute la longueur de la colonne à parcourir.

Ces esters acides qui sont faciles à doser, permettent de se faire une idée de leur proportion relative par rapport aux acides. Il est vraisemblable que cette proportion est à peu près la même chez tous les acides et qu'on peut la supposer valable dans le cas des acides trop peu abondants pour qu'on puisse espérer mettre en évidence leurs esters.

La proportion des acides qui s'est estérifiée est de l'ordre du 100e, du 50e ou même davantage, surtout lorsque le matériel végétal a été conservé dans l'alcool. Cependant, même si l'on s'est contenté d'extraire les acides par l'alcool, on trouve toujours quelques esters.

En effet, bien qu'on ajoute au liquide d'extraction du carbonate de soude pour qu'aucune fonction acide n'étant libre ne puisse s'estérifier, ce résultat n'est pas atteint, car les constantes de dissociation des acides organiques définies pour une solution aqueuse et une température de 20°, varient considérablement. En présence d'alcool, tandis que le pK augmente, la constante de dissociation diminue, et si au milieu aqueux on ajoute 20 % d'alcool la dissociation diminue de 50 % ([5]). En revanche, avec la chaleur, la constante fondamentale, de qui dépend le degré d'hydrolyse des acides, le K de l'eau, atteint une valeur près de 100 fois supérieure lorsque la température passe de 20 à 100° ([6]). Comme ces deux facteurs, le K de l'acide et le K de l'eau, concourent en sens inverse au degré d'hydrolyse, il en résultera, malgré cet antagonisme apparent, une variation dans le même sens, un renforcement de l'effet d'hydrolyse.

Et l'on en vient à poser le problème de la reproductibilité des résultats qui sont nécessairement fonction de tous ces facteurs rarement constants, température, proportions, temps de contact.

D'ailleurs, même la connaissance précise du pK des fonctions acides ne saurait apporter une garantie absolue. L'acide citrique par exemple, a trois fonctions acides dont les pK sont 3,74, 4,77 et 6,40. La fonction

moyenne de 4,77 n'est que légèrement salifiée pour un pH de 4,77 et même de 5; pour que cette salification devienne à peu près complète, il faut dépasser le pK d'au moins deux unités et arriver au voisinage du pH 7. Pour que la fonction la moins acide soit totalement salifiée, il faudrait donc dépasser le pH 8, ce qui ne manquerait pas d'entraîner d'autres difficultés.

Nous pouvons donc conclure qu'en utilisant l'alcool éthylique comme fixateur et comme solvant pour étudier les acides organiques le danger d'estérification n'est pas utopique mais réel, et qu'il est pratiquement impossible de l'éviter, puisqu'il est impossible de maintenir salifiées toutes les fonctions des acides organiques.

Ce danger n'est pas grave si l'on en tient compte, et il est vraiment facile d'en tenir compte, puisque les esters neutres sont rares et pratiquement négligeables, et les esters acides facilement décelables : dans la chromatographie sur papier, il suffit de refaire le chromatogramme après saponification pour qu'ils disparaissent et que réapparaissent les acides, et par la chromatographie sur colonne on peut les doser par une au moins de leurs fonctions. Il n'est donc pas urgent d'abandonner un solvant si pratique que l'alcool éthylique dont les dangers disparaissent puisqu'ils sont connus.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) J. Carles et S. Lascombes, *J. Chromatogr.*, 3, 1960, p. 90; S. Lascombes, A. Lattes, R. Miquel et R. Pulou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1055.
(2) M. Contzen-Crowet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 35, 1926, p. 165.
(3) J. Carles, A. Lattes et F. Lattes, *J. Chromatogr.* (sous presse).
(4) J. Carles, A. Schneider et A. M. Lacoste, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 221.
(5) M. Duboux et D. Tsanados, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 855.
(6) Kolthoff et Furman, *Potentiometric titrations*, Wiley, 1926.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

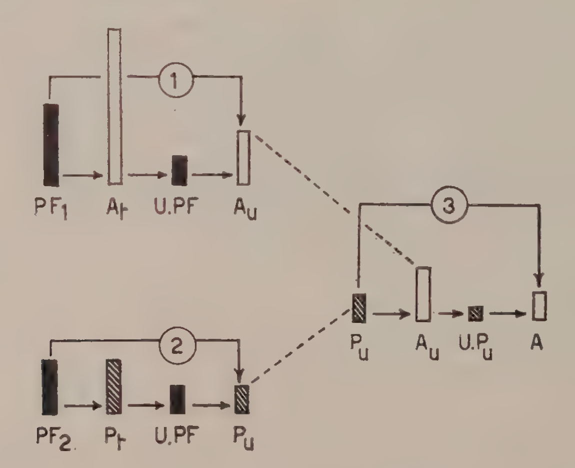
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Gradients auxiniques et critères de référence.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Paul-André Siegenthaler**, présentée par M. Raoul Combes.

A plusieurs reprises ([1]), nous avons insisté sur l'importance du choix du critère de référence dans l'expression des résultats concernant, par exemple, la distribution des auxines dans un organe déterminé (gradients auxiniques). Le but de cette Note est de préciser ce qu'il faut entendre par unité de référence et d'illustrer les définitions proposées.

Si l'on cherche à exprimer la concentration des auxines présentes dans un organe donné, il est nécessaire de rapporter les résultats obtenus en fonction d'une unité particulière que nous appellerons, faute de mieux, *donnée expérimentale.*

D'une façon générale, nous distinguerons (suivant la méthode employée) deux types de données qui serviront de critères de référence :

1° *Les données macrophysiologiques* (nombre de fragments, longueur, poids frais ou sec, teneur en eau, etc.) qui sont directement mesurables; il s'agit de *données immédiates.*



2° *Les données microphysiologiques*, plus difficiles à déterminer et qui sont des *données biochimiques* (teneur en azote protéinique, en glucides, en auxines, activité auxines-oxydasique, échanges respiratoires, etc.), des *données biophysiques* (polarité électrique, conductivité, extensibilité des membranes, etc.), ou des *données cytologiques* (nombre de cellules, etc.).

Il existe d'ailleurs entre ces deux catégories de données d'étroites relations : les secondes dépendant (techniquement parlant) des premières.

Plusieurs remarques doivent être faites [2] :

1° quel que soit le critère adopté, il sera toujours discutable;

2° certains critères seront évidemment plus arbitraires que d'autres;

3° les résultats pourront être très différents suivant l'unité de référence choisie;

4° dans le cas où il s'agit d'expériences portant sur l'analyse de « lots témoins » et de « lots traités » (et c'est ce qui se passe le plus souvent), le facteur de référence adopté sera lui-même variable.

Pour simplifier la discussion, et à titre d'exemple, nous partirons du poids frais (*donnée macrophysiologique*) et de la concentration en azote protéinique (*donnée microphysiologique*). A l'aide du schéma ci-dessous, nous résumerons les diverses opérations :

1. Pour un poids frais donné (PF_1), on trouve une certaine quantité d'auxines (A_t), ce qui nous permet de connaître la concentration (A_u) de ces hormones par unité de poids frais.

2. Pour un poids frais donné (PF_2), on a une certaine quantité d'azote protéinique (P_t) et l'on peut connaître sa concentration (P_u) par unité de poids frais.

3. Donc, A_u correspond à P_u. On peut, par conséquent, connaître la concentration (A) des auxines par unité d'azote protéinique.

On remarquera que le critère « poids frais » est un *critère absolu*, alors que le critère « concentration azote protéinique » est un *critère relatif*.

En utilisant la méthode précédente, nous chercherons à exprimer, à partir de données biochromatographiques [3], le contenu en auxines en microgrammes d'équivalents d'acide β-indolyl-acétique (ABIA) par milligramme d'azote protéinique (tableau I), de deux zones distinctes (coiffe et méristème) de racines (18 mm) du *Lens culinaris*. Par des calculs semblables, on établira les gradients auxiniques et les gradients auxines-oxydasiques [d'après les données publiées ailleurs [4]] pour les deux zones précédentes (tableau II).

TABLEAU I.

Teneur en auxines de racines du Lens culinaris (longueur : 18 mm).

I. Coiffe (0,0-0,5 mm). II. Méristème (0,5-3,0 mm).

	Données		
Essais.	macrophysiologiques.	micro-physiologiques.	unitaires.
I.	PF_1 = 87,8 mg (*)	A_t = 0,114	A_u = 0,013 μg équiv. ABIA/10 mg PF
	PF_2 = 25,1 mg (**)	P_t = 225,0	P_u = 89,7 μg azote prot./10 mg PF
			A = 0,15 μg équiv. ABIA/1 mg azote prot.
II.	PF_1 = 429,4 mg (*)	A_t = 90,2	A_u = 2,10 μg équiv. ABIA/10 mg PF
	PF_2 = 122,7 mg (**)	P_t = 581,6	P_u = 47,4 μg azote prot./10 mg PF
			A = 44,30 μg équiv. ABIA/1 mg azote prot.

(*) Valeur pour 350 fragments.

(**) Valeur pour 100 fragments.

A_t, contenu en auxines donné en microgrammes d'équivalents d'ABIA.

P_t, contenu en azote protéinique donné en microgrammes.

TABLEAU II.

Teneur en auxines (en microgrammes d'équivalents d'ABIA) et activité auxines-oxydasique (en microgrammes d'ABIA détruit pendant 60 mn).

I. Coiffe (0,0-0,5 mm). II. Méristème (0,5-3,0 mm).

	Auxines.			Activité auxines-oxydasique.		
Critères.	I.	II.	R (*).	I.	II.	R (*).
Pour						
100 fragments..........	0,03	25,91	863,7	19,0	26,0	1,37
10 mg poids frais.......	0,013 (**)	2,10	161,5	7,5	2,1	0,28
10^8 cellules............	1,26	86,38	68,6	73,3	8,6	0,12
1 mg azote total........	0,12	24,10	200,8	72,5	24,2	0,33
1 mg azote protéinique...	0,15	44,30 (***)	295,3	84,0	44,5	0,53

(*) Rapport entre les valeurs II et I [R = (II/I).

(**) Le chiffre de la troisième décimale n'est pas significatif, mais on l'a utilisé dans nos calculs.

(***) *Voir* tableau I.

Ainsi que le montre ce tableau, la teneur en auxines est toujours plus élevée dans le méristème que dans la coiffe : le rapport R est toujours supérieur à 1. Pourtant ce rapport varie suivant le critère adopté. Ces remarques sont valables aussi pour l'activité auxines-oxydasique. A l'exception du premier cas (critère : pour 100 fragments), le rapport est inférieur à 1 et supérieur à 0.

Il convient d'insister, en conclusion, sur l'importance du choix du critère de référence et sur la nécessité, lorsqu'on veut rapporter certaines valeurs, de les exprimer en fonction de plusieurs critères différents.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1573; *Bull. Soc. Bot. suisse*, 70, 1960, p. 268; P. E. PILET et P. A. SIEGENTHALER, *Bull. Soc. Bot. suisse*, 69, 1959, p. 58.

(2) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance, Méthodes, chimie, biochimie, physiologie, applications pratiques*, Masson, Paris, 1961.

(3) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 246, 1959, p. 2399; *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605.

(4) P. E. PILET, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 371; *Physiol. Plantarum*, 13, 1960, p. 766.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la tension d'oxygène sur la respiration.* Note (*) de M. GASTON DUCET, présentée par M. Lucien Plantefol.

Warburg [1] a résolu l'équation donnant la tension d'oxygène à l'intérieur d'une coupe de tissu en fonction de la pression extérieure et de la respiration. Si C_0 est la pression extérieure en atmosphères, V l'intensité de la respiration, D la constante de diffusion de l'oxygène, H l'épaisseur de la coupe et x la distance à la surface de la coupe, Warburg trouve $C = C_0 - (V/2D)(Hx - x^2)$. Cette solution a été étendue au cas du cylindre par Fenn [2] qui donne la formule $C = C_0 - (V/4D)(R^2 - r^2)$, R étant le rayon et r la distance à l'axe du cylindre; Gérard [3] a trouvé pour une sphère, $C = C_0 - (V/6D)(R^2 - r^2)$.

Toutes ces formules reposent sur l'hypothèse d'une intensité constante de la respiration. En réalité, la respiration étant régie par des actions enzymatiques, l'équation de Briggs-Haldane est applicable. Si V_m est l'intensité maximale de la respiration, K_m la constante de Michaelis de l'« enzyme respiratoire », nous pouvons écrire $v = V_m C/(K_m + C)$, v étant l'intensité de la respiration quand la tension d'oxygène est égale à C (cas général A). Si C est petit par rapport à K_m, $v = (V_m/K_m)\,C$ (cas particulier B). Quand C est grand par rapport à K_m, $v = V_m$ et les formules de Warburg, Feen et Gérard sont applicables.

Nous avons dérivé les équations correspondant aux cas A et B : en régime stationnaire pour chaque partie d'un tissu, il y a équilibre entre l'intensité de la respiration et la diffusion d'oxygène.

Pour une sphère, avec les notations précédentes, les équations différentielles initiales sont

$$\text{(A)}\qquad \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{V_m C}{D(K_m + C)},$$

$$\text{(B)}\qquad \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{V_m}{DK_m}C.$$

En utilisant la méthode d'intégration par développement en série entière, nous avons trouvé pour B :

$$(1)\qquad \frac{C}{C_0} = \frac{R}{r}\,\frac{\operatorname{sh} Kr}{\operatorname{sh} KR}, \qquad \text{avec}\quad K^2 = \frac{V_m}{DK_m}.$$

Pour A en posant

$$U = \frac{K_m + C}{C_0}, \qquad u = \frac{r}{R}, \qquad \alpha = \frac{R^2 V_m}{DC_0}, \qquad \beta = \frac{K_m}{C_0};$$

nous trouvons

$$(2)\qquad U = a_0 + \frac{\alpha}{6}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)u^2 + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^2}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)u^4 + \frac{\alpha^3\beta}{15\,120\,a_0^3}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left(\frac{\beta}{a_0} - 10\right)u^6.$$

a_0 étant une constante déterminée par les conditions initiales

$$U = U_0 = (1 + \beta) \quad \text{pour} \quad u = 1.$$

Soit

$$(3) \qquad 1 = \left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[a_0 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^2} + \frac{\alpha^3\beta}{15\,120\,a_0^4}(\beta - 10\,a_0)\ldots\right].$$

Ces fonctions sont d'utilisation peu commode. Il est toutefois possible d'en tirer une relation très particulière : en effet nous pouvons calculer, connaissant C ou U, l'intensité de la respiration en chaque point de la sphère.

$$(4) \qquad \text{Cas B :} \quad v = \frac{V_m}{K_m}C = \frac{V_m}{K_m}\,\frac{RC_0}{\operatorname{sh} KR}\,\frac{\operatorname{sh} Kr}{r}.$$

Cas A : $v = V_m C/(K_m + C) = V_m[1 - (\beta/U)]$. Soit

$$(5) \qquad v = V_m\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[1 - \frac{\alpha\beta}{6a_0^2}u^2 + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^4}(10\,a_0 - 13\beta)u^4 - \frac{\alpha^3\beta}{7\,560\,a_0^6}(35\,a_0^2 - 96\,a_0\beta + 56\beta^2)u^6\ldots\right].$$

Pour l'ensemble de la sphère, l'absorption d'oxygène sera

$$4\int_0^R \pi r^2 v\,dr = 4\pi\int_0^R v r^2\,dr.$$

L'intensité respiratoire *moyenne*, mesurable, sera donnée par

$$\bar{v} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3}4\pi\int_0^R v r^2\,dr = \frac{3}{R^3}\int_0^R v r^2\,dr.$$

Nous trouvons alors pour B, en utilisant le développement en série de coth :

$$(6) \qquad \bar{v} = \frac{V_m C_0}{K_m}\left(1 - \frac{V_m}{DK_m}\,\frac{R^2}{15} + \frac{V_m^2}{D^2K_m^2}\,\frac{2R^4}{315}\ldots\right).$$

Pour A :

$$(7) \qquad \bar{v} = V_m\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[1 - \frac{\alpha\beta}{10\,a_0^2} + \frac{\alpha^2\beta}{840\,a_0^4}(10\,a_0 - 13\beta) - \frac{\alpha^3\beta}{22\,680\,a_0^6}(35\,a_0^2 - 96\,a_0\beta + 56\beta^2)\ldots\right].$$

Dans le cas particulier où $C_0 = K_m$, nous devons avoir expérimentalement

$$v = \frac{V_m}{2}.$$

L'équation (6) devient

$$(8) \qquad \frac{1}{2} = 1 - \frac{V_m}{DK_m}\,\frac{R^2}{15} + \frac{V_m^2}{D^2K_m^2}\,\frac{2R^2}{315}\ldots$$

Les racines donnant les valeurs de $V_m R^2/DK_m$ sont imaginaires, en accord avec l'hypothèse initiale $C_0 \ll K_m$. Les équations (3) et (7)

deviennent ($\beta = 1$) :

$$(9) \qquad 1 = \left(a_0 - \frac{1}{a_0}\right)\left[1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha^2}{120 a_0^2} + \frac{\alpha^3}{15120 a_0^4}(1 - 10 a_0)\ldots\right],$$

$$(10) \qquad \frac{1}{2} = \left(1 - \frac{1}{a_0}\right)\left[1 + \frac{\alpha}{10 a_0^2} - \frac{\alpha^2}{840 a_0^4}(10 a_0 - 13) + \frac{\alpha^3}{22680 a_0^6}(35 a_0^2 - 96 a_0 + 56)\ldots\right].$$

Sans entrer dans le détail du calcul, nous voyons que α a une valeur finie, $V_m R^2/DC_0 = k^1$, et comme $K_m = C_0$, $K_m = k_2 (V_m R^2/D)$. Une relation analogue est trouvée pour les disques, $K_m = k_3 (V_m H^2/D)$.

La constante de Michaelis, *déterminée expérimentalement*, selon $K_m = C_0$ quand $v = V_m/2$, n'est plus une constante, mais dépend du rayon de la particule ou de l'épaisseur des tissus, de l'intensité maximale de la respiration et du coefficient de diffusion de l'oxygène.

Une formule semblable a été trouvée expérimentalement par Longmuir [4] : $K_m = A\, d^x$, pour la respiration des Bactéries. (A est une constante et x une seconde constante, légèrement supérieure à 2.)

Notre relation théorique qui montre que K_m augmente comme le carré de l'épaisseur, permet d'expliquer pourquoi l'intensité de la respiration de feuilles ou d'autres organes végétaux, en fonction de la tension d'oxygène, semble indiquer que « l'enzyme respiratoire » a une faible affinité pour l'oxygène [K_m de 2 à 10.10^{-5} M, James [5]], tandis que la cytochrome-oxydase, certainement fonctionnelle, est caractérisée par un K_m très faible (2 à 5.10^{-8} M) [4].

(*) Séance du 13 mars 1961.
(1) O. Warburg, *Biochem. Z.*, 142, 1923, p. 317.
(2) W. O. Fenn, *J. Gen. Physiol.*, 10, 1927, p. 767.
(3) R. W. Gérard, *Biol. Bull.*, 60, 1931, p. 245.
(4) I. S. Longmuir, *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 81.
(5) W. O. James, *Plant Respiration Oxford*, Clarendon University Press, 1953.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Université de Tunis.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Intervention d'un facteur trophique dans les corrélations d'inhibition sur des plantes à deux pousses subégales (two-shoot plants).* Note (*) de M[lle] **Monique Rémy**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

Lorsqu'une plante à deux pousses subégales est décapitée unilatéralement, les bourgeons axillaires de la pousse amputée n'évoluent pas. Un apport de sucre (solution aqueuse contenant 30 à 40 g de glucose par litre) provoque une levée partielle de cette inhibition.

Snow ([1]) a compris, le premier, l'intérêt des plantes à deux pousses subégales pour étudier le déterminisme de la dominance apicale. C'est pourquoi, dès 1929, il a entrepris de nombreuses expériences sur elles. Pour obtenir de telles plantes, il décapite l'épicotyle de jeunes plantules, supprime tous leurs bourgeons et conserve les seuls axillaires des cotylédons : ces derniers se développent. Lorsqu'ils ont atteint une taille convenable, à peu près identique (« two-shoot plants »), l'apex d'une des deux pousses est, à son tour, enlevé : aucune ébauche axillaire n'évolue. Mais si le deuxième rameau subit, lui aussi, une décapitation, on enregistre le départ et la croissance des bourgeons jusque-là inhibés. Une inhibition émanant du sommet intact descend donc le long de cette tige et remonte dans sa voisine. Étant donné la circulation polarisée de l'auxine, Snow pense qu'il faut attribuer cette inhibition des bourgeons à une hormone non polarisée qui serait un inhibiteur spécifique. La distance parcourue par cette substance en direction opposée à celle du cheminement de l'auxine peut être considérable.

Si l'action d'un tel inhibiteur est indéniable, cela signifie-t-il pour autant qu'elle est seule à intervenir ? En effet, l'idée que les corrélations entre bourgeons résultent d'un équilibre entre plusieurs influences s'affirme de plus en plus. Il a été démontré, à plusieurs reprises, que si certains facteurs produisent leur effet « par présence », d'autres agissent « par carence ».

Il nous a semblé intéressant de rechercher si ces derniers pouvaient être mis en évidence chez les « two-shoot plants ». Dans ce but :

1° Nous avons tenté de lutter contre l'inhibition des bourgeons par un apport de sucre.

Des « two-shoot plants » de *Pisum sativum* (variétés « Thomas Laxton » et « Volontaire ») sont donc obtenues par suppression de l'épicotyle de jeunes plantules, en culture sur eau, dans une chambre climatisée, éclairée artificiellement. Une des deux pousses cotylédonaires est décapitée juste au-dessous de la deuxième feuille et son bourgeon cotylédonaire surnuméraire est supprimé; l'autre pousse est laissée intacte. L'extrémité amputée

est alors trempée dans de l'eau sucrée, chaque « two-shoot plant » étant placée les racines en l'air. Après 3 ou 4 jours, les bourgeons axillaires de la feuille des rameaux décapités sont mesurés et comparés à des témoins développés dans des conditions identiques et traités de la même façon, mais plongeant dans de l'eau pure.

Les résultats, rassemblés dans le tableau I, ont été obtenus avec diverses concentrations de glucose de 10 à 100 g/l. Des levées d'inhibition se sont produites dans chaque cas, mais, pour 30 à 40 g/l, elles ont été les plus nombreuses puisque, alors, presque tous les bourgeons évoluent. Les témoins conservent, pendant toute la durée de l'expérience, leur bourgeon à peu près complètement inhibé.

Tableau I.

Variation de levées d'inhibition sur des « two-shoot plants » de pois volontaire en fonction de la concentration en glucose.

Concentration en glucose (g/l).	Nombre de « two-shoot plants » traitées.	Nombre de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue.	Pourcentage de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue.
10	55	11	20 %
20	30	19	63
30	64	61	95
40	476	428	90
50	433	313	72
70	40	9	22
100	58	1	2

Les nombres donnés ci-dessus représentent la somme des résultats de plusieurs séries d'expériences réalisées dans des conditions variées : lumière ou obscurité, atmosphère saturée ou non, présence ou absence de racines, présence ou absence de feuilles.

On peut donc constater qu'une quantité déterminée de glucose est capable de provoquer le développement de bourgeons axillaires totalement inhibés par l'apex d'un rameau voisin.

Deux variétés de pois ont été comparées : les pois « Volontaire » donnent de meilleurs résultats que le pois « Thomas Laxton ». Pour une concentration en glucose de 40 g/l, le pourcentage de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue s'est élevé à 95 % sur les pois « Volontaire », et à 76 % sur les pois « Thomas Laxton ». On a, de même, une proportion plus grande de « two-shoot plants » chez les premiers.

2° Nous avons essayé de préciser l'importance quantitative de cette levée d'inhibition, avec la variété « Volontaire ». Pour cela, nous avons mesuré le développement des bourgeons et comparé des plantes traitées de la même façon que précédemment à un deuxième type de témoins.

Ce dernier est réalisé en décapitant les deux pousses cotylédonaires juste au-dessous de leur deuxième feuille; un seul rameau est trempé dans la solution, rameau sur lequel la croissance du bourgeon axillaire foliaire est considérée.

Ainsi, pour des séries de 20 pois « Volontaire », après 4 jours, les mesures faites sont consignées dans le tableau II. La concentration de glucose employée a été de 40 g/l.

TABLEAU II.

Comparaison du développement des bourgeons sur des « two-shoot plants » à double décapitation (plantes témoins) et à une seule pousse décapitée (plantes expérimentées) en présence de glucose à 40 g/l.

Taille des bourgeons avant le traitement.	Moyenne des tailles obtenues chez les témoins.	Moyenne des tailles obtenues chez les plantules expérimentées.
	102,6	47,5
13,5 (*)	117,4	66,2
	82,4	37,9
Moyenne générale	100,8	50,5

(*) Ces chiffres sont exprimés en unités oculaires : 1 mm = 18 unités oculaires.

On voit que le développement des bourgeons des plantes expérimentées n'atteint, environ, que la moitié de celui des témoins : la levée d'inhibition n'est donc pas totale. Néanmoins, il y a une croissance très significative de ces ébauches axillaires.

Ainsi donc, si une pousse cotylédonaire décapitée d'une « two-shoot plant » reçoit un apport de glucide, ses axillaires se développent malgré la présence d'un apex dominant voisin. Dans le cas contraire, ils restent inhibés. Il manque, alors, à ces derniers, un facteur nécessaire à leur croissance. L'inhibition « par carence » est évidente, inhibition simultanée avec celle « par présence » d'une substance spécifique. *En résumé :*

1° On retrouve bien ici, chez les « two-shoot plants », l'interaction des deux types de facteurs qui entrent en jeu dans les corrélations de bourgeons.

2° Les levées d'inhibition par le glucose, seul, ne sont pas totales.

3° Cette importante action du sucre rappelle celle obtenue par Mme Hugon sur le Pois chiche cultivé *in vitro* [2]. Comme elle, en ajoutant au sucre des vitamines, il serait peut-être possible d'améliorer nos résultats.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) R. Snow, *Proc. Roy. Soc.*, B, 108, 1931, p. 305.

(2) E. Hugon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1334.

ANTHROPOLOGIE. — *Les lois de la croissance postnatale.* Note (*) de MM. **Georges Olivier** et **Henri Pineau**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans une Communication antérieure [1] nous avons étudié les lois de la croissance prénatale chez l'Homme. Retenons les mêmes principes pour l'analyse de la croissance postnatale : l'utilisation du facteur « temps » comme un caractère des êtres, ce qui nous permet d'étudier la croissance pure et d'établir les relations directes entre la taille et l'âge.

1. A la période prénatale tardive (ou fœtale), la croissance est une fonction logarithmique de l'âge. Or ce type de relation se poursuit sans rupture après la naissance et pendant un laps de temps plus ou moins long selon les parties du corps considérées. Jusqu'à 1 an 1/2 ou 2 ans, la stature et ses composantes (buste et membres inférieurs) prolongent la croissance fœtale. En utilisant les diverses données publiées par différents auteurs, et en tenant compte dans l'âge des 9 mois utérins [2], nous trouvons un coefficient de corrélation particulièrement élevé en coordonnées semi-logarithmiques, tant pour les garçons que pour les filles (en moyenne $r = 0,999$). Cette transformation est la meilleure et la corrélation diminue en coordonnées doublement logarithmiques (en moyenne $r = 0,985$).

Pour ce premier stade, la loi de croissance est

$$\text{Log}(\text{Age} + 9 \text{ mois}) = 0,0150\ \text{Stature} + 0,1843$$

(âge en mois civils, stature en centimètres).

Si l'expression de la loi est la même que dans la période fœtale, les paramètres sont légèrement différents, car la première est établie sur des mesures de fœtus morts, la seconde sur des enfants vivants : on ne peut donc pas raccorder exactement les deux courbes. Il est remarquable que ce type de croissance « circumnatal » ne comporte pas de discontinuité lors de la naissance, mais que la rupture se produise entre 1 an 1/2 et 2 ans, lorsque la marche est installée et que la croissance du système nerveux périphérique est achevée.

2. Si l'on étudie les tables de croissance utilisées en France (garçons de Thionet et Aubenque), lesquelles débutent à l'âge scolaire (5 ans 1/2), on constate que la meilleure transformation linéaire de la courbe est obtenue à l'aide de coordonnées doublement logarithmiques. On obtient en effet un coefficient de corrélation pratiquement égal à 1 ($r = 0,9999$), très supérieur à celui obtenu par toute autre transformation. Ce type de croissance n'est valable que jusqu'à la période prépubertaire (12 ans chez ces garçons, 10 ans chez les filles nord-américaines de Gray et Ayres). Après

ces dates, survient la classique poussée de croissance annonciatrice de la puberté, dont nous ne nous occuperons pas maintenant, mais qui paraît être une caractéristique humaine.

Pour ce stade, la loi de croissance est :

— pour les garçons : Stature $= 62{,}07\ (\mathrm{Age})^{0{,}337}$;

— pour les filles : Stature $= 64{,}56\ (\mathrm{Age})^{0{,}337}$.

(âge en années, stature en centimètres). Il serait plus rigoureux d'utiliser l'âge en années + 3/4 (3/4 représentant les 9 mois utérins).

De toutes façons, il s'agit là d'une application des *lois d'allométrie* énoncées par G. Teissier et J. S. Huxley, par extension et introduction du facteur temps. Elles sont utilisables aussi bien pour des enfants précoces que tardifs, avec des paramètres différents (croissances longitudinales publiées par Bayer et Bayley).

3. Essayons de raccorder cette période scolaire avec la fin du stade circumnatal étudié en premier lieu : on trouve un coefficient de corrélation un peu moins élevé, en dépit de la plus grande amplitude de variation ($r = 0{,}998$). Il y a une raison à cela : entre 2 et 5 ans, le buste, centre viscéral, n'a pas tout à fait le même type de croissance que les membres inférieurs. En effet, on a la surprise de constater, dans cet intervalle, que la meilleure transformation est semi-logarithmique. Autrement dit, le type de croissance circumnatal se poursuit au niveau du buste chez l'enfant de moins de 5 ans ($r = 0{,}98$ en coordonnées semi-logarithmiques, 0,97 en coordonnées doublement logarithmiques). La croissance de la taille-assis ne change de rythme qu'entre 4 et 5 ans. Elle est compensée, dans la stature, par l'influence de la croissance allométrique des membres inférieurs, laquelle débute à 2 ans.

En conclusion : 1° la croissance du nourrisson est une fonction logarithmique de l'âge et ce type de croissance se poursuit jusqu'à 2 ans pour la stature, 5 ans pour le tronc; 2° la croissance de l'enfant prépubère est allométrique et débute plus tôt au niveau des membres inférieurs (2 ans) qu'au niveau du tronc (5 ans); 3° la croissance postnatale des différents segments du corps est donc hétérogène, car les points de rupture ne surviennent pas aux mêmes moments.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 222.

(2) Entre autres, pour ne pas avoir à utiliser logarithme de 0.

ZOOLOGIE. — *Psammostyela delamarei n.g., n.sp., Ascidie intertitielle des sables à Amphioxus.* Note (*) de Mlle **Françoise Weinstein**, présentée par M. Louis Fage.

Presque tous les groupes d'Invertébrés marins se sont adaptés à la vie interstitielle dans les sédiments marins sableux littoraux ([1]). Le groupe des Ascidies n'était pas encore connu dans ce monde remarquable. Le but de la présente Note est de décrire la première Ascidie interstitielle incontestable.

Les nombreux spécimens récoltés se trouvent par 5 m de profondeur dans les lentilles de sable à *Amphioxus* très grossier, à la plage des Elmes, et par 18 m dans l'anse du Troc, près de Banyuls-sur-Mer, (Pyrénées-Orientales). Les travaux récents, notamment ceux de Berrill ([2]) permettent d'affirmer leur originalité. Nous décrirons donc le nouveau genre *Psammostyela* n.g., pour recevoir l'unique espèce connue *P. delamarei* n.sp. ([3]).

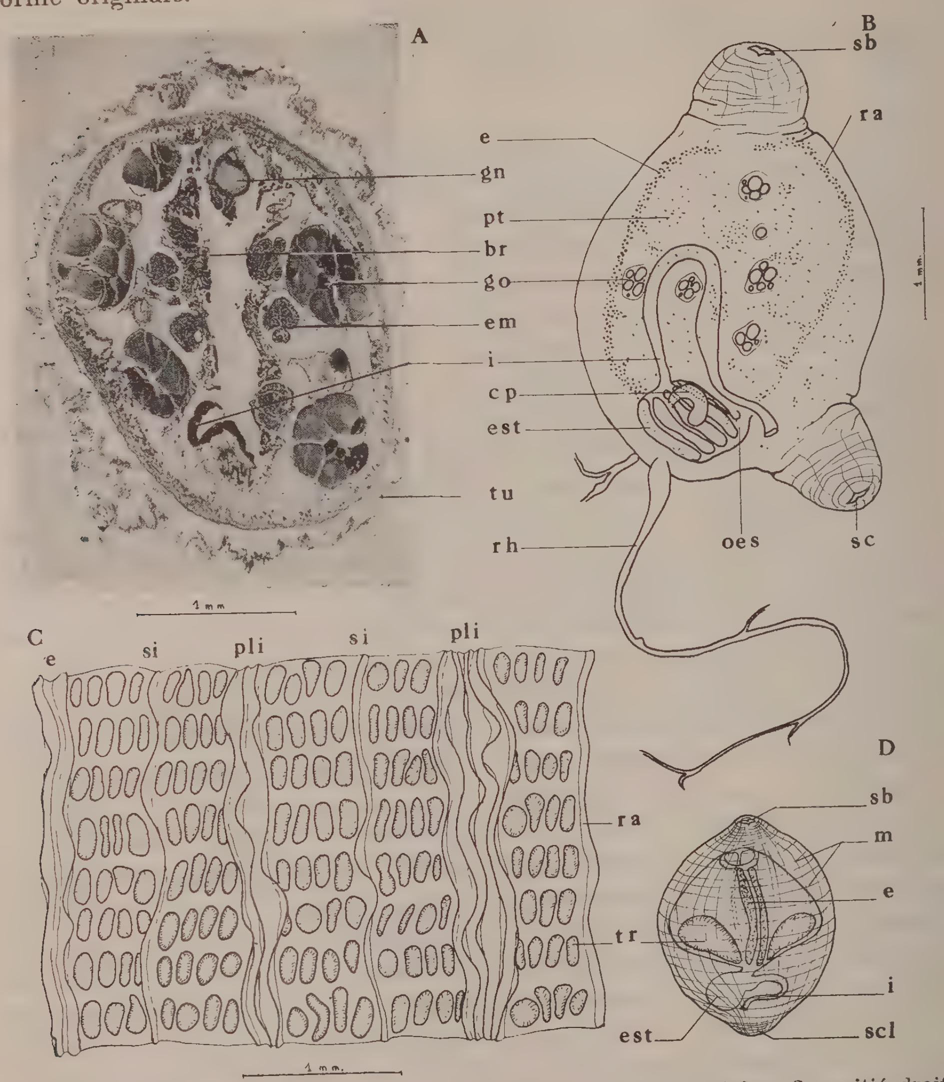
Diagnose du genre. — De la famille des *Styelidæ*. Ascidies libres de très petite taille, à siphons opposés. Plis branchiaux rudimentaires en nombre réduit. Raphé droit et entier. Tube digestif en partie sous la branchie. Nombreux polycarpes sphériques disposés sans ordre des deux côtés du manteau. Ascidies incubatrices, pas de têtards libres.

Diagnose de l'espèce. — Tunique lisse plus ou moins transparente, vêtue de sable uniquement chez les jeunes, prolongée par un long rhizoïde ventral. Deux plis branchiaux rudimentaires de chaque côté. Huit rangées de trémas. Tube digestif comportant un œsophage court, un estomac rayé extérieurement, un cæcum pylorique du côté gauche et une grande boucle intestinale fermée, située à gauche de la branchie. De nombreuses granulations de ptérines dans le manteau, les polycarpes et la branchie.

Remarques sur le développement. — L'embryon est incubé dans la cavité cloacale au contact de la branchie. Le jeune à l'éclosion, immobile, ne mesure que quelques dixièmes de millimètre, et ne présente pas de queue visible. Un gros otolithe persiste jusqu'à un stade avancé. La branchie de la jeune *Psammostyela* comporte d'abord un, puis deux trémas (*fig.* D); chacun se divise par la suite de façon symétrique. Le tube digestif reste longtemps placé sous la branchie. La musculature se développe rapidement, mais les jeunes à tunique adhésive sont incapables de déplacements malgré leur contractibilité.

Les caractères du développement, la mobilité de l'adulte qui se déplace dans le sable par des mouvements péristaltiques, la petite taille, la forme arrondie du corps et même l'absence de coloration, démontrent sans aucun doute possible une adaptation à la vie interstitielle dans un groupe pourtant peu plastique par ailleurs. Ses caractères biologiques, ses adaptations

morphologiques, concordent avec les caractéristiques générales de la faune des sables. Nous essaierons de préciser mieux le développement de cette forme originale.



Psammostyela delamarei n. g., n. sp. A, coupe d'un adulte; B, adulte; C, moitié droite de la branche étalée; D, jeune; br, branchie; cp, cæcum pylorique; e, endostyle; em, embryon; est, estomac; gn, ganglion nerveux; go, gonade; i, intestin; m, muscles; œs, œsophage; pt, granulations de ptérine; ra, raphé; rh, rhizoïde; sb, siphon buccal; sc, siphon cloacal; si, sinus branchial; tr, tréma; tu, tunique.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) Cl. Delamare Deboutteville, *Biologie des eaux souterraines littorales et continentales*, Hermann, 1960, 740 pages.

(2) *The Tunicate*, Ray Society, 1950 et nombreux renseignements *in litteris*.

(3) Dédiée à M. Delamare Deboutteville qui nous a aidée à prendre conscience de l'originalité de cette forme.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

ENTOMOLOGIE. — *Cycle évolutif d'un parasite de Pucerons*, Aphidius brassicæ (*Hyménoptère* Aphidiidæ). Note (*) de M. **Gérard Broussal**, transmise par M. Albert Vandel.

Aphidius brassicæ est un Hyménoptère *Aphidiidæ*, parasite des pucerons vivant sur les crucifères, et principalement de *Brevicoryne brassicæ*, puceron cendré du chou.

Les générations de cet Hyménoptère se succèdent sans interruption tous les 15 jours, depuis le mois de mars jusqu'au mois de novembre.

Pendant la mauvaise saison, le parasite hiverne à l'intérieur des pucerons momifiés, à l'état de larve (prénymphe) et son émergence est retardée jusqu'à l'apparition des premiers beaux jours; nous dénommons cette génération qui subit un arrêt de développement : Première génération de printemps.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus en utilisant comme hôte *Brevicoryne brassicæ*, et les élevages ont été maintenus au laboratoire à une température de + 20° C.

a. Imago. — Les mâles paraissent capables de s'accoupler dès leur éclosion.

Les femelles dès leur émergence sont capables de pondre, qu'elles soient fécondées ou non.

La longévité des adultes est courte, elle ne dépasse pas en moyenne 13 jours.

b. Œuf et développement larvaire. — L'œuf, déposé dans la cavité générale de l'hôte, est de très petite taille.

Il subit une augmentation de volume minime après 24 h d'incubation.

Après 36 h, l'œuf s'est arrondi, son augmentation de volume est déjà considérable, il est alors facile de suivre le développement de l'embryon à travers le chorion qui est très fin et transparent.

Après 48 h, l'embryon enroulé en spirale à l'intérieur du chorion est nettement visible, en raison de l'absence de vitellus, et montre un début de métamérisation.

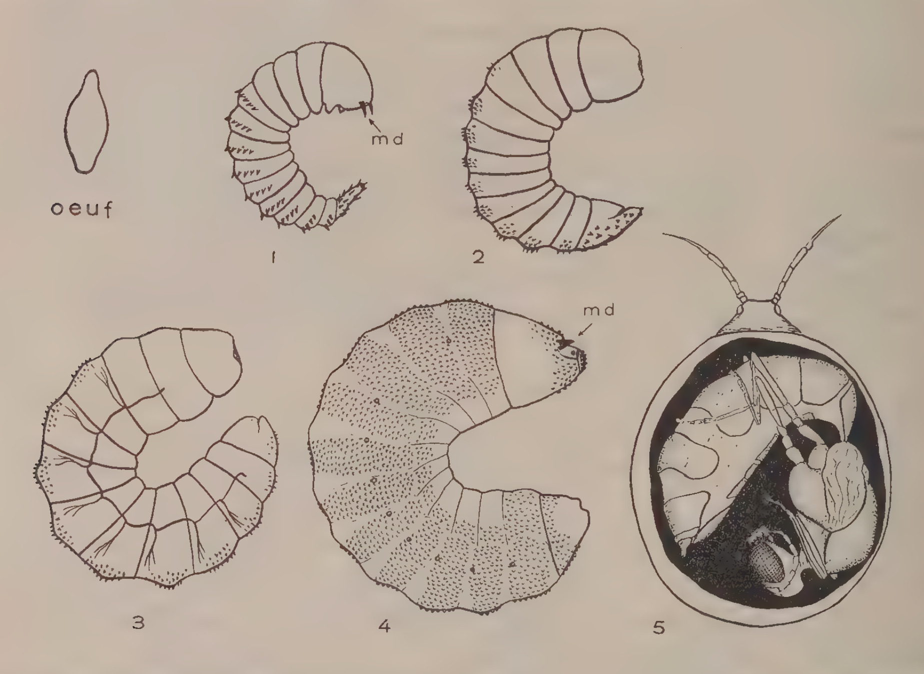
Le troisième jour on aperçoit très bien la jeune larve qui déchire bientôt le chorion et se trouve libérée dans la cavité générale de son hôte.

Notons que la durée du développement embryonnaire varie suivant que l'œuf a été pondu dans un très jeune puceron ou dans un adulte.

La larve primaire (durée du stade : 3 à 4 jours). — La jeune larve (*fig.* 1) est caractérisée par de fortes mandibules, par un appendice caudal épineux et par deux processus digitiformes placés ventralement à la base de la

capsule céphalique. Seuls les neuf segments abdominaux possèdent chacun une rangée de soies en forme de dents de peigne implantée dans leur région médiane.

La larve secondaire (durée du stade : 1 à 2 jours) (*fig.* 2). — La larve secondaire se différencie morphologiquement de la larve primaire par une régression importante des pièces masticatrices et l'apparition d'un appareil buccal vermoïde typique, sans aucun élément différencié. Les processus digitiformes de la capsule céphalique ont disparu, l'appendice caudal encore bien différencié est épineux. L'ornementation consiste en épines



disposées irrégulièrement en petites plages sur la face dorsale de chacun des segments abdominaux et du troisième segment thoracique.

La larve tertiaire (durée du stade : 1 jour) (*fig.* 3). — Son appareil buccal est toujours du type vermoïde, l'ornementation est comparable à celle de la larve secondaire. En outre le système trachéen est nettement visible, mais il y a une régression très importante de l'appendice caudal.

La larve quaternaire (ou prénymphe) (*fig.* 4). — La larve quaternaire est morphologiquement très différente des trois stades antérieurs. Il y a réapparition des mandibules qui sont plus épaisses et robustes que dans le stade primaire, les mx 1 et les mx 2 sont à l'état de traces. On distingue en outre nettement neuf paires de stigmates. Chaque segment est pourvu de nombreux petits tubercules. Cette larve provoque rapidement, généralement après 24 h, la mort du puceron et tapisse la cavité de son hôte de soie. A l'intérieur de ce cocon, la larve séjourne encore un jour et demi puis rejette son méconium et se transforme en nymphe.

Ainsi l'évolution larvaire se caractérise par une réduction de l'appendice caudal qui, important au premier stade, régresse au cours des deux stades suivants pour disparaître complètement au stade IV. Les pièces buccales subissent dans le même temps une curieuse évolution : la larve primaire et la larve du stade IV sont pourvues de fortes mandibules tandis que les deux stades intermédiaires sont typiquement vermoïdes.

La nymphe a toujours, dans le corps du puceron, la position indiquée sur la figure 5. La nymphose a une durée de quatre jours et demi, l'adulte sort par une ouverture circulaire en forme de clapet mobile pratiquée à travers le cocon soudé au tégument momifié de l'hôte.

Grâce à ce cycle très court (de l'ordre de 15 jours), la multiplication d'*Aphidius brassicæ* est rapidement intense, et assure une limitation efficace de la pullulation des Aphides.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Existence d'inclusions d'ultrastructure fibrillaire dans le macronucleus de certaines souches de* Paramecium caudatum *Ehr.* Note (*) de MM. **Émile Vivier** et **Jean André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le macronucleus des Paramécies de certaines souches contient des inclusions constituées de faisceaux de fibres protéiques dont la signification physiologique est inconnue.

L'ultrastructure du macronucleus des Paramécies a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([9]), ([12]), ([13]). On y a décrit deux sortes de granules osmiophiles au sein d'une substance fondamentale claire : les uns, très nombreux, et de diamètre variant de 0,1 à 0,2 μ, les autres, peu nombreux et plus gros, dont la taille est de l'ordre du micron. Les premiers sont considérés comme l'homologue de la chromatine des Métazoaires, les seconds sont assimilés aux nucléoles.

Nous avons examiné l'ultrastructure des macronoyaux de *Paramecium caudatum* appartenant à diverses souches de la variété II (types sexuels C et D) ([14]) après application de la technique banale (acide osmique, méthacrylate, coupes ultrafines).

En plus des particules déjà connues, nos examens ont révélé l'existence, chez ces individus, de volumineuses inclusions d'ultrastructure fibrillaire (*fig.* 2). Les fibres sont groupées en faisceaux répartis au hasard à l'intérieur du macronucleus. D'un diamètre variant de 1 à 2 μ, ces faisceaux ont un parcours irrégulier; ils confluent parfois de diverses orientations en très gros amas (5 à 10 μ). A l'intérieur d'un faisceau, les fibres sont parfois fortement tassées, donnant en coupe transversale des figures en hexagone centré (*fig.* 5). Mais le plus souvent, l'organisation est plus lâche, le parcours des fibres vaguement onduleux, et leur parallélisme n'est qu'approximatif. Les fibres ont un diamètre d'environ 250 Å et une longueur difficile à évaluer à cause de la minceur des coupes, mais certainement grande : beaucoup d'entre elles peuvent être suivies sur plus de 2 μ (*fig.* 4). Elles présentent souvent de faibles alternances claires et sombres laissant présumer l'existence d'une périodicité longitudinale, trop peu nette toutefois pour pouvoir être mesurée efficacement (*fig.* 4).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Paramécie *in vivo* (contraste de phase). Mn, macronucleus; f, formations fibrillaires intramacronucléaires. (G × 350.)

Fig. 2. — Vue d'ensemble du macronucleus. (G × 12 000.)

Fig. 3. — Macronucleus isolé par éclatement (contraste de phase). Remarquer les petits grains noirs considérés comme nucléoles et les formations fibrillaires (flèche). (G × 700.)


f
Mn
1
2
3

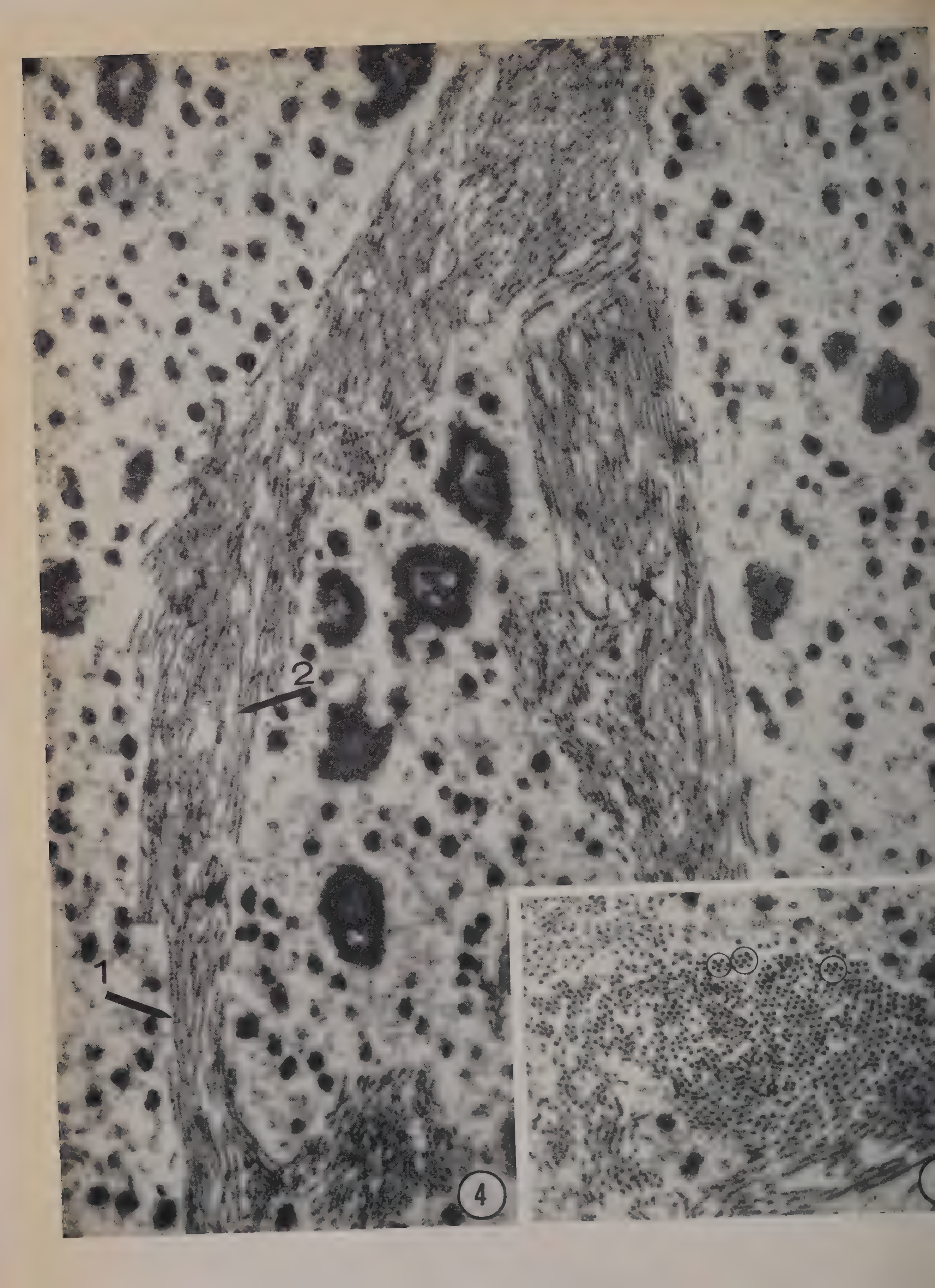

2
1
4

Fig. 4. — Coupe longitudinale de deux faisceaux fibrillaires. La fibre 1 et la fibre 2 sont visibles respectivement sur 2 et 1,6 μ. (G × 31 000.)

Fig. 5. — Coupe transversale. La disposition en hexagones centrés est plusieurs fois visible. (G × 31 000.)

La taille et la localisation de ces formations nous ont permis de les assimiler à des structures que nous avions déjà remarquées au microscope ordinaire, aussi bien *in vivo* (*fig.* 1 et 3) qu'en préparation fixées. Elles prennent l'hématoxyline, mais elles sont, par contre, éosinophiles quand on utilise le glychémalun-éosine; elles se teintent en jaune brunâtre ou en bleuâtre par le bleu polychrome; elles prennent enfin le vert lumière.

Dans le but de préciser leur nature cytochimique, nous avons effectué des colorations spécifiques. Si la réaction de Feulgen, franchement négative, ne laisse aucun doute, il n'en est pas de même de la coloration de Brachet dont l'action n'est pas constante : ces formations sont colorées en rose, mais avec de notables variations d'intensité; cette pyroninophilie irrégulière, toutefois, persiste intégralement après l'action de la ribonucléase (action contrôlée sur le cytoplasme environnant et les bactéries des vacuoles alimentaires), et n'est donc pas due à la présence d'acide ribonucléique (ARN), résultat corroboré par la coloration au bleu de toluidine. Les essais au noir Soudan et au PAS étant négatifs, nous avons étudié l'action de quelques réactifs des protéines. Les réactions de Millon, de la ninhydrine et du biuret ne donnent pas d'indications suffisamment claires pour permettre de tirer des conclusions. Par contre, le bleu de bromophénol mercurique colore intensément nos formations fibrillaires. On sait que la spécificité de ce colorant pour les protéines a quelquefois été mise en doute, mais il ne semble pas que ce soit ici le cas, car la réaction xanthoprotéique est, elle aussi, nettement positive, et nous amène à conclure à la nature protéique de nos inclusions fibrillaires. Étant donné leur localisation intranucléaire, il convenait de rechercher s'il ne s'agissait pas de protéines basiques, et nous avons effectué la coloration d'Alfert [1] au vert rapide : cette coloration est négative.

La présence de fibres dans le macronucleus de Ciliés a déjà été signalée. Kimball [7] décèle, à la limite de résolution du microscope ordinaire, de nombreux filaments chez *Paramecium aurelia*; il les interprète comme des chromosomes. La centrifugation permet à Seshachar [11] d'obtenir des fibres Feulgen + chez d'autres Ciliés. Puis, utilisant le microscope électronique, Rudzinska [10] décrit chez *Tokophrya infusionum* des corps à arrangements hexagonaux qui, là encore, sont Feulgen +. Les faisceaux de filaments que nous rapportons ici sont donc d'une nature différente de celle des inclusions déjà signalées pour les Ciliés. Ils peuvent morphologiquement être rapprochés des faisceaux décrits tout récemment par Pochon-Masson [8] dans les cellules salivaires de la larve d'Abeille. Mais, à la différence de ces derniers, ils paraissent topographiquement comme

cytochimiquement sans rapport avec les amas chromatiniens. Ce sont des protéines fibreuses dont le groupement et l'occasionnelle périodicité ne sont pas sans rappeler, dans une certaine mesure, les fibres de collagène. Leur localisation à l'intérieur d'un noyau est assez surprenante. Leur signification physiologique est des plus obscures. Il est évident qu'elles n'ont pas le rôle squelettique joué par les scléroprotéines du cytoplasme de beaucoup de Ciliés. Elles ne sont pas spécifiques d'un type sexuel car nous les avons rencontrées dans toutes les souches de type C et dans certaines souches de type D ([14]). Elles ne paraissent pas constituer un caractère pathologique car les clones où on les rencontre présentent un taux de division et des réactions sexuelles normaux. Enfin, elles existent aussi bien dans les souches jeunes que dans les souches âgées, mais paraissent toutefois plus abondantes dans ces dernières. Peut-être s'agit-il alors d'une sorte de réserve en relation avec un métabolisme élevé ([8]). Quoi qu'il en soit, il convient de souligner leur permanence : nous avons régulièrement vérifié leur présence depuis quatre ans environ.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) M. Alfert et I. Geschwind, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 39, 1953, p. 991-999.
([2]) L. H. Breitschneider, *Mikroskopie*, 5, 1950, p. 257-259.
([3]) R. V. Dippel et T. M. Sonneborn, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 66, 1957, p. 60.
([4]) C. F. Ehret, E. L. Powers et L. E. Roth, *Proc. Soc. Protoz.*, 4, 1953, p. 13.
([5]) C. F. Ehret et E. L. Powers, *J. Protoz.*, 1, 1954, suppl. 4-5.
([6]) C. F. Ehret et E. L. Powers, *Exp. Cell. Res.*, 9 (2), 1955, p. 241-247.
([7]) R. F. Kimball, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 345-347.
([8]) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3070.
([9]) M. A. Rudzinska et K. R. Porter, *J. biophys. biochem. Cyt.*, 1, 1955,p. 421.
([10]) M. A. Rudzinska, *J. biophys. biochem. Cyt.*, 2, 1956, p. 425-430.
([11]) B. R. Seshachar, *Congrès Biol. Cell.*, Paris, 1960.
([12]) T. M. Sonneborn, *Microb. Gen. Bull.*, 7, 1953, p. 24.
([13]) M. Tsujita, K. Watanabe et S. Tsuda, *Cytologia. Intern. J. Cytol.*, 22, 1957, p. 322-327.
([14]) E. Vivier, *Ann. Sc. Nat., Zool. Biol. Anim.*, 12e série, 2, 1960, p. 387-506.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille et Institut de Recherches sur le Cancer, Laboratoire de Microscopie électronique, Villejuif.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Activité sécrétoire de la paroi des artérioles rénales. Démonstration cytologique au cours de l'ischémie rénale expérimentale.* Note de M. **Pierre-Yves Hatt** (¹), présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Au cours d'une étude de l'ischémie rénale expérimentale du lapin, des fragments de la corticale du rein sont examinés au microscope électronique. Sont ainsi mises en évidence des modifications de structure des cellules musculaires lisses artérielles, qui paraissent témoigner d'une activité sécrétoire. Celle-ci ne se localise pas seulement au niveau des cellules glomiques de l'artériole préglomérulaire, comme on le pensait jusqu'à maintenant. Elle porte également sur les cellules musculaires lisses communes de la paroi des artères corticales non différenciées.

Il y a 27 ans, Goldblatt (²) montrait que la pose d'un clamp sur l'artère rénale du Chien entraînait une hypertension artérielle, et la question se pose encore de savoir quelle suite d'événements lie l'ischémie rénale et l'hypertension.

Que cette dernière soit due à la libération, par le rein ischémié, de substances hypertensives, est une quasi-certitude (³), (⁴), bien qu'il persiste encore à ce sujet quelques opinions contraires (⁵).

Mais dans quelle portion du néphron et par quel mécanisme ces substances hypertensives naissent-elles? Ni l'histologie, ni l'histochimie n'ont pu le préciser de façon certaine.

Le rôle de l'appareil juxta-glomérulaire de Ruyter-Oberling (⁶), (⁷), dans lequel Goormaghtigh (⁸) voyait le lieu de formation de la rénine, n'est pas encore parfaitement défini, et les récentes démonstrations de l'hypothèse de Goormaghtigh restent encore indécises (⁹).

Dans le but de préciser les modifications cytologiques apparues dans le rein ischémié, une expérimentation a été entreprise, chez le Lapin, selon la technique de Goldblatt : mise en place d'un clip d'argent assez lâche sur l'artère rénale. La tension artérielle est surveillée régulièrement. Les animaux sont sacrifiés à des dates variables après l'intervention. Des fragments de corticale du rein sont examinés au microscope électronique, selon la technique habituelle.

Les détails de l'expérimentation devant être publiés ultérieurement, le but de cette Note est d'en extraire l'enseignement le plus original :

L'ischémie rénale, chez le Lapin, à condition d'être modérée, c'est-à-dire de ne s'accompagner d'aucune lésion rénale histologiquement démontrable, fait apparaître, au niveau des segments préglomérulaires des artères corticales : artère interlobulaire et artériole afférente, une activité sécrétoire cytologiquement définie.

Les cellules musculaires lisses de la paroi de ces vaisseaux sont le siège d'un gonflement de l'ergastoplasme et de l'appareil de Golgi et d'une

multiplication des mitochondries (*pl.* I, *fig.* 2 et 3). De grosses vacuoles naissent au sein du cytoplasme (*pl.* I, *fig.* 4). Des expansions cytoplasmiques apparaissent à la surface de la cellule (*pl.* II), qu'elles déforment, en hernies, dirigées, soit vers une cellule musculaire lisse voisine, soit vers l'endothélium et la lumière du vaisseau, qu'elles atteignent en traversant la limitante interne.

De tels aspects rassemblent toutes les conditions cytologiques nécessaires à la définition d'une activité sécrétoire active.

Ils atteignent toute la longueur des artères corticales du rein : artère interlobulaire et artère afférente pré-glomérulaire, ils épargnent l'artère efférente post-glomérulaire.

Au niveau de l'appareil juxta-glomérulaire, des signes d'activité sécrétoire sont retrouvés dans les cellules glomiques (*pl.* III); celles-ci, outre le gonflement des sacs ergastoplasmiques et l'apparition de grosses vacuoles intracytoplasmiques, sont le siège d'une hypergranulation franche : le nombre des grains de sécrétion et leur densité augmentant nettement (*pl.* IV).

C'est au niveau de l'appareil juxta-glomérulaire, et, en particulier, du petit groupe de trois à quatre cellules glomiques qui prennent la place des cellules musculaires lisses dans la média de l'artériole afférente, qu'on croyait, jusqu'alors, devoir localiser l'activité sécrétoire de la paroi des artérioles rénales. Cette activité était appréciée en fonction du degré de granulation de l'appareil juxta-glomérulaire, qui augmente nettement dans l'ischémie rénale.

L'étude du rein ischémique au microscope électronique montre qu'il faut étendre le phénomène à toute la hauteur de l'artère corticale et aux cellules musculaires lisses communes qui en constituent la paroi.

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Cellules musculaires lisses artérielles à l'état normal
et au cours de l'ischémie rénale.

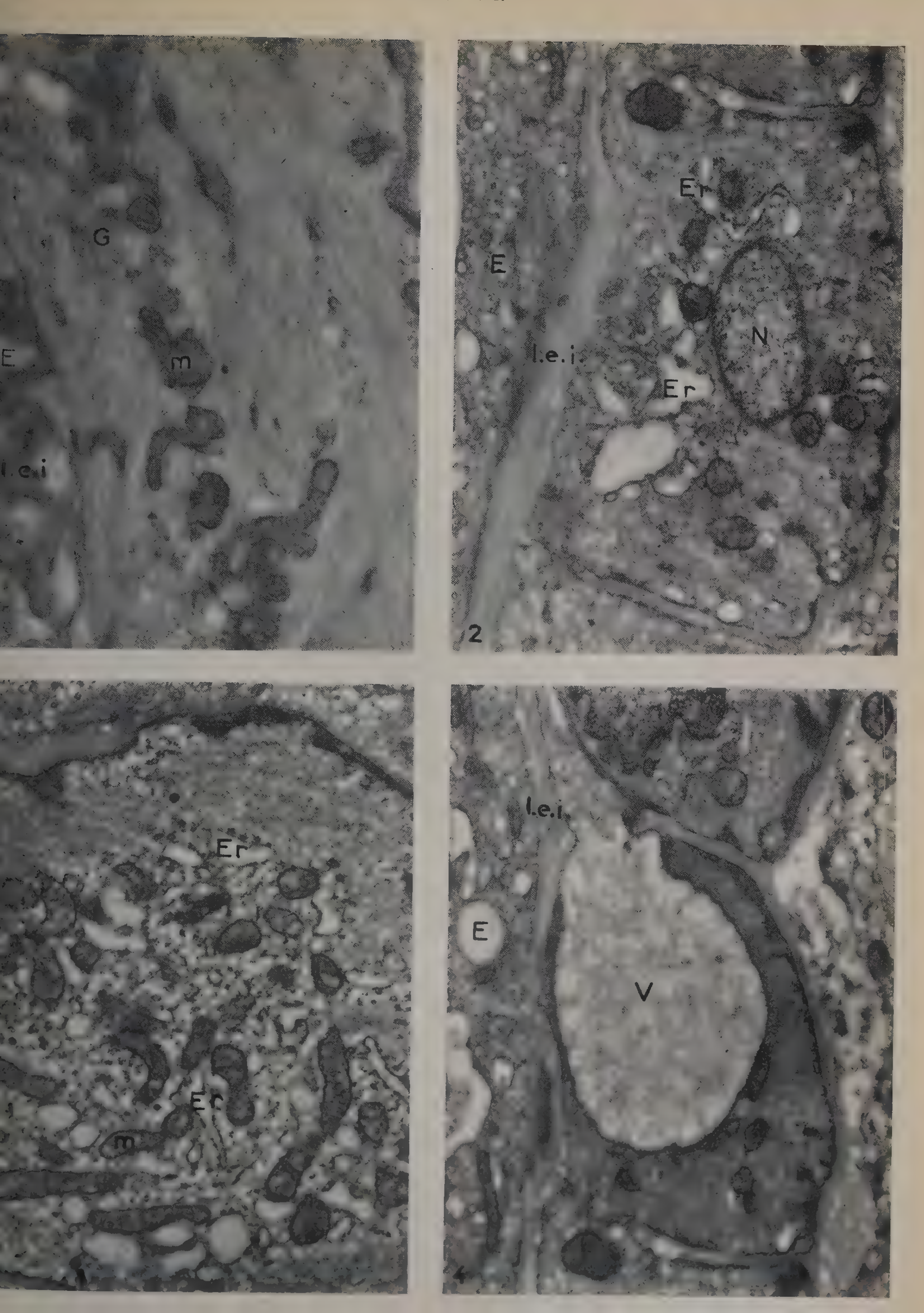
Fig. 1. — Lapin normal. Cortex rénal. Cellule musculaire lisse avec ses mitochondries (m) et son appareil de Golgi (G), séparée de l'endothélium (E) par la limitante élastique interne (l. e. i.). (G × 23 000.)

Fig. 2, 3 et 4. — Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Cellules musculaires lisses communes. Noter la dilatation de l'ergastoplasme (Er), la multiplication des mitochondries (m) et l'apparition d'une grosse vacuole (V) intracytoplasmique. (G × 23 000.)

PLANCHE II.

Cellule musculaire lisse en état de sécrétion active.

Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Coupe d'une artère interlobulaire. Noter les deux expansions vacuolaires (V) du cytoplasme : l'une traverse la limitante interne (l. e. i.) vers l'endothélium (E), l'autre pénètre en doigt de gant dans une cellule musculaire lisse voisine qu'elle déforme. (G × 20 000.)


G
E
m
l.e.i
Er
E
l.e.i
Er
N
2
Er
Er
m
l.e.i
E
V

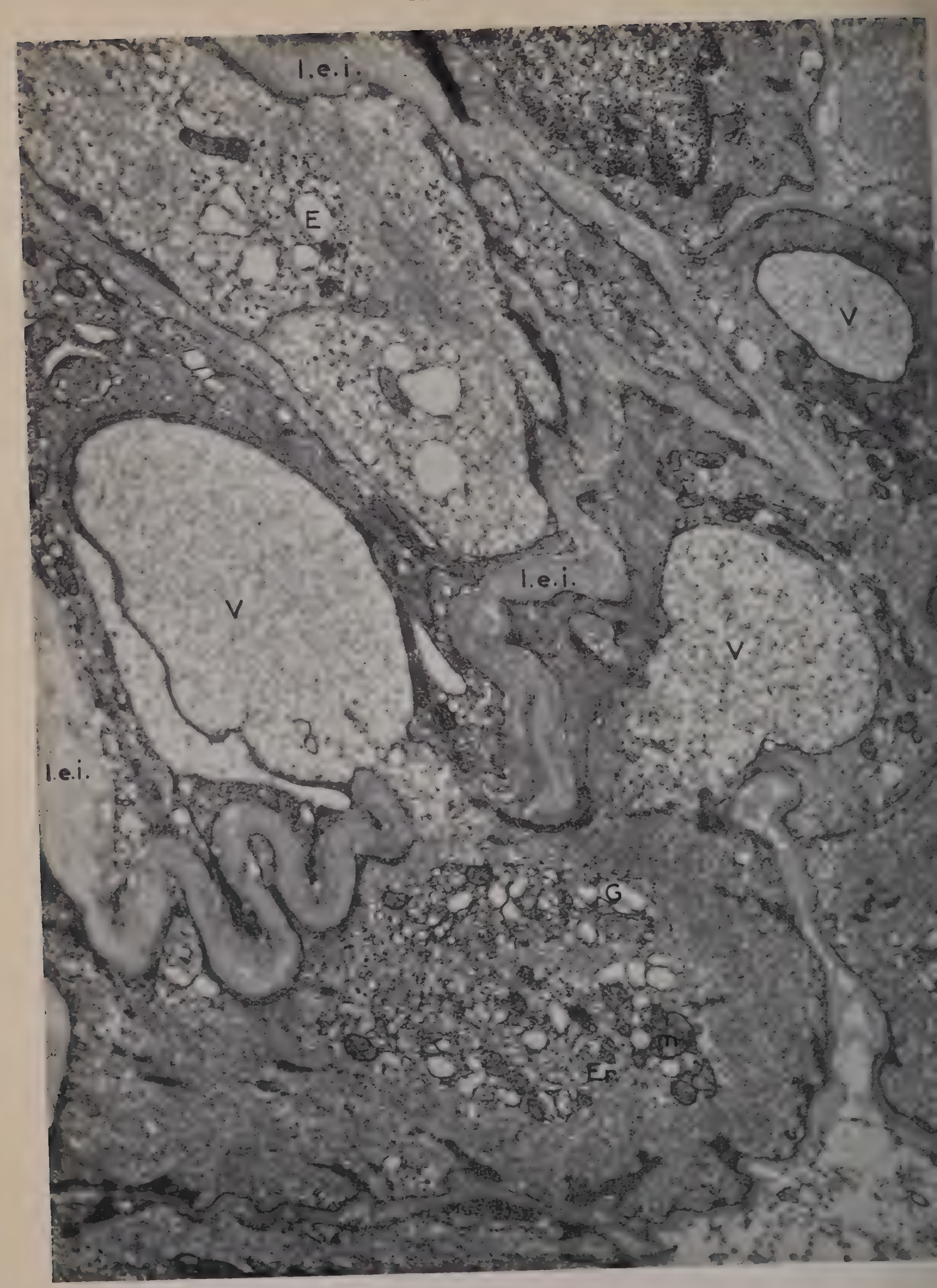
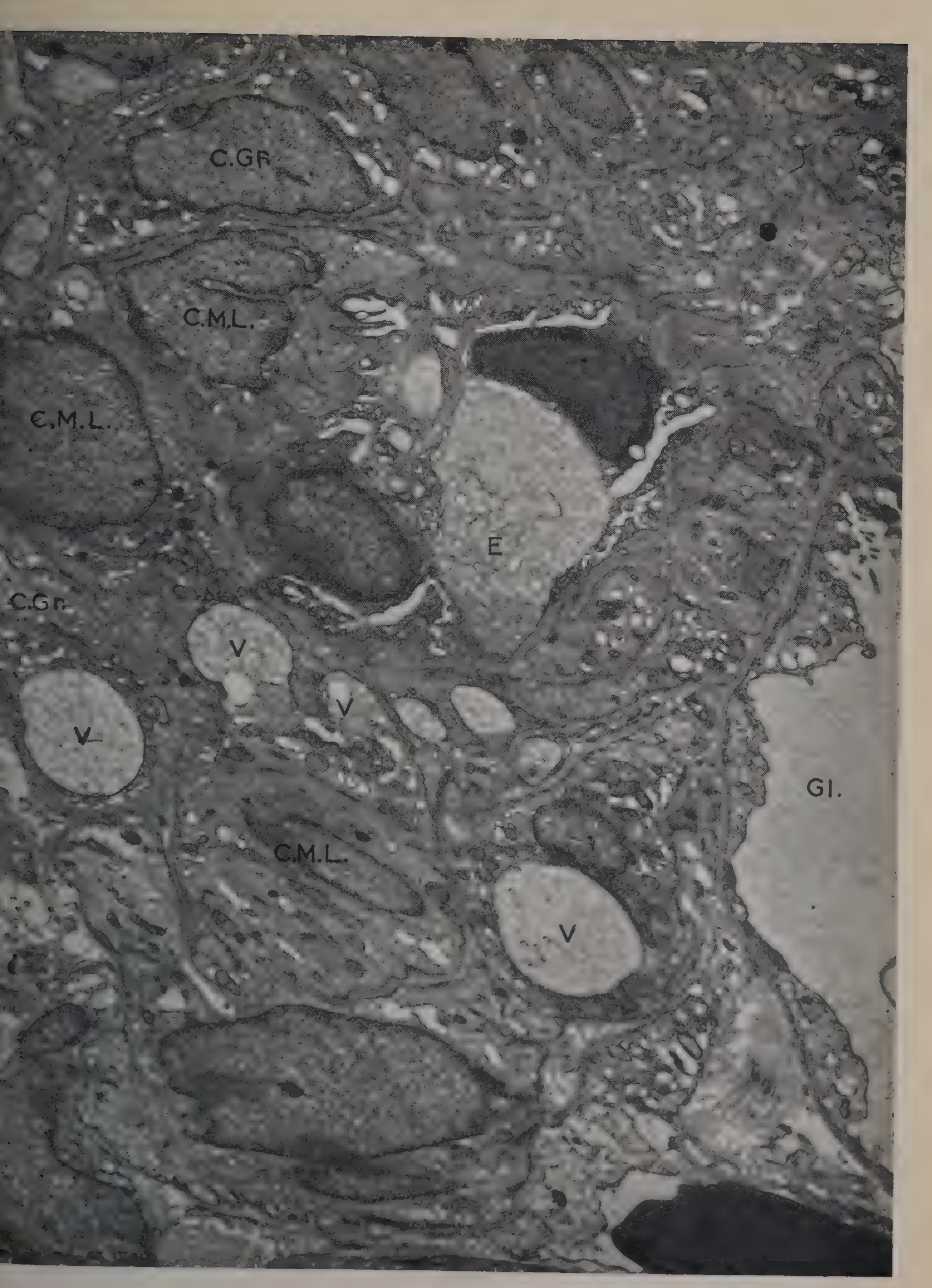

l.e.i.
E
V
l.e.i.
V
V
l.e.i.
G
Er

PLANCHE III.




C.Gr.
C.Gr.
C.M.L.
T.D.

PLANCHE III.

Artériole pré-glomérulaire dont les cellules musculaires lisses et les cellules glomiques sont en état de sécrétion active.

Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Noter les vacuoles (V) intracytoplasmiques et en cours d'excrétion, aussi bien au niveau des cellules à grains (C. Gr.) que des cellules musculaires lisses communes (C. M. L.). (G × 12 500.)

PLANCHE IV.

Artériole afférente et artériole préglomérulaire au 17e jour d'une ischémie rénale. L'artériole afférente est coupée en long. Noter le gonflement et la clarification des cellules musculaires lisses communes (C. M. L.) qui tendent à prendre un aspect épithélioïde. Le même gonflement apparaît au niveau des cellules à grains (C. Gr.) dont les grains sont anormalement denses. (G × 3 500.)

La seule différence qui existe entre les cellules musculaires lisses communes et les cellules glomiques est l'absence, dans les premières, des grains de sécrétion présents dans les secondes.

Quel est le rôle, dans l'élaboration des substances hypertensives, des unes et des autres? A la discutable responsabilité de l'appareil juxtaglomérulaire dans l'hypertension, sera-t-il possible d'opposer la certitude du rôle de la paroi artérielle non différenciée? Il est prématuré de le dire, bien qu'une précédente étude, au microscope électronique, du rein périnéphritique contribue à notre conviction à ce point de vue [10].

(1) Avec la collaboration technique de Mlle J. Grossetête, aide-technique de l'Institut National d'Hygiène.

(2) H. Goldblatt, J. Lynch, R. F. Hanzal et W. W. Summerville, *J. Exper. Med.*, 59, 1934, p. 347.

(3) E. Braun-Menendez, J. C. Fasciolo, L. F. Leloir et J. M. Munoz, *J. Physiol.*, 98, 1940, p. 283.

(4) I. H. Page et O. M. Helmer, *J. Exper. Med.*, 71, 1940, p. 29.

(5) A. Grollman, E. E. Muirhead et J. Vanatta, *Amer. J. Physiol.*, 157, 1949, p. 21.

(6) J. H. C. Ruyter, *Z. Zellforsch.*, 2, 1925, p. 242.

(7) Ch. Oberling, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1200.

(8) N. Goormaghtigh, *Arch. Biol.*, 43, 1932, p. 575.

(9) Ch. Oberling et P. Y. Hatt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 929; *Ann. Anat. Path.*, 5, 1960, p. 441.

(10) P. Y. Hatt et A. Dontcheff, *Arch. Mal. Cœur*, 52, 1959, p. 490.

(Clinique cardiologique de la Faculté de Médecine,
Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France,
Laboratoire de Microscopie électronique de l'Hôpital Claude-Bernard.)

PHYSIOLOGIE. — *Transformation de l'astaxanthine en vitamine A chez le Rat albinos : néoformation* in vivo *et* in vitro. Note (*) de M. **René Grangaud**, Mlle **Renée Massonet**, Mmes **Thérèse Conquy** et **Jacqueline Ridolfo**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat carencé, l'administration *per os* de diacétate d'astaxanthine provoque une néoformation de vitamine A décelable au niveau de l'œil. L'expérimentation *in vitro* permet de préciser que cet organe est bien le siège de la transformation enzymatique qui conduit de l'astaxanthine au rétinol.

Chez le Rat albinos carencé en vitamine A, l'astaxanthine (3.3′-dihydroxy-4.4′-dicéto-β-carotène) manifeste une activité électivement anti-xérophtalmique. En effet, l'administration quotidienne de 10 à 15 μg de pigment guérit rapidement les lésions oculaires sans provoquer d'accroissement pondéral qui ne s'observe qu'avec des doses nettement supérieures (1) à (4). Pour les Poissons cependant, l'astaxanthine est une provitamine A authentique car chez *Gambusia holbrooki*, elle conduit à une néoformation de rétinol décelable en particulier dans la muqueuse intestinale (5), (6), (7). La confrontation de ces faits suggère que le Rat pourrait avoir conservé au niveau de l'œil la faculté restreinte de convertir l'astaxanthine en vitamine A. Telle est du moins l'hypothèse qui a été soumise à la sanction expérimentale.

Dans une première expérience, du diacétate d'astaxanthine a été administré à des rats carencés qui ont ensuite été sacrifiés en même temps que des témoins et la vitamine A a été dosée parallèlement dans les yeux de chaque catégorie de sujets. Dans la seconde expérience, les yeux d'animaux carencés ont été divisés en deux lots : le premier a été incubé en présence de diacétate d'astaxanthine, le second a été traité de même, mais sans adjonction de pigment; les concentrations respectives en rétinol ont ensuite été déterminées.

Préparation du diacétate d'astaxanthine. — Les parois des poches stomacales d'*Aristeomorpha foliacea*, Risso, et d'*Aristeus antennatus*, Risso (grosses crevettes rouges de la tribu des Pénéidés) contiennent un chromoprotéide bleu dont le groupement prosthétique est l'astaxanthine (4). Après dissection, les poches sont vidées de leur contenu et agitées avec de l'eau distillée où le chromoprotéide se dissout. La solution est alors additionnée de quatre fois son volume d'acétone : l'astaxanthine se détache de sa copule protéique et la solution se colore en rouge orangé. Par addition d'éther de pétrole et d'eau, le pigment passe dans la phase légère qui est séparée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. La solution est filtrée sur colonne de magnésie qui est ensuite lavée à l'éther de pétrole, puis avec de l'hexane additionné de 2 vol % d'acétone (élimination des carotènes et

des esters de vitamine A) et enfin avec un mélange de 92 ml d'hexane et de 8 ml d'éthanol (élimination du rétinol). La colonne est alors tronçonnée, la zone pigmentée est immergée dans de la pyridine qui par élution se colore en rouge. La solution concentrée sous pression réduite et sous azote est additionnée d'anhydride acétique (XX gouttes/ml). Après 9 h à la température ambiante, le diacétate est repris par l'éther de pétrole. La solution est lavée, séchée et chromatographiée sur alumine. La colonne est traitée comme celle de magnésie. La solution pyridinique finalement obtenue est additionnée d'éther de pétrole et d'eau. La phase légère est séparée, séchée et concentrée. Le résidu est repris par la pyridine chaude, additionné d'un tiers de volume d'eau et abandonné 24 h à 0° C. Le précipité cristallin est purifié par deux recristallisations.

Protocoles et résultats. — *a. Expérience* in vivo. — 18 rats Wistar, pesant 32 g sont sevrés et soumis au régime de base exempt de facteurs vitaminiques A. Après 40 jours, les signes de carence étant manifestes, les animaux sont partagés en trois lots recevant quotidiennement :

Lot A : régime de base seul; lot B : régime de base + 3 μg de vitamine A [8] ;lot C : régime de base + 15 μg de diacétate d'astaxanthine [8]. Après 20 jours, les animaux sont décapités et les rétines sont prélevées selon [9]. Les résultats des dosages de vitamine A effectués selon [1] sur l'insaponifiable de l'ensemble des rétines de chaque lot sont :

Lot A : traces; lot B : 1 μg; lot C : 2,1 μg.

b. Expérience in vitro. — 12 rats carencés dans les mêmes conditions que les précédents sont décapités au 40ᵉ jour. Dans deux petits sacs de collodion, on introduit 1 ml de sérum sanguin frais et 1 mmole d'α-tocophérol dispersée dans 1 ml d'eau. Dans l'un des sacs, on place les yeux droits de six des sujets et les yeux gauches des six autres (lot I); dans le deuxième sac, on introduit les 12 yeux restants (lot II) et 1 mg de diacétate d'astaxanthine en dispersion dans 1 ml de Tween 80. Les sacs sont immergés dans une solution tamponnée de Krebs-Ringer et maintenus à l'étuve à 37° C pendant 12 h. Le dosage de la vitamine A effectué sur l'insaponifiable de la totalité des yeux de chaque lot fournit les valeurs suivantes :

Lot I : 0,75 μg; lot II : 1,65 μg.

Discussion. — L'étude spectrophotométrique de la solution de pigment avant chromatographie ne révèle ni vitamine A, ni carotène. Si des traces de ces substances avaient cependant échappé à l'examen, elles seraient éliminées par les lavages des colonnes pratiqués dans ce but selon [10]. La recristallisation du diacétate d'astaxanthine constitue enfin une dernière purification. Le contrôle suivant exclut d'ailleurs l'interférence d'une impureté : dans les mêmes conditions que celles de l'expérience *in vitro*, deux lots de fragments d'intestin de rats carencés ont été incubés en présence, l'un de β-carotène, l'autre de diacétate d'astaxanthine. Une néoformation de vitamine A été constatée uniquement dans le premier lot.

Ainsi, dans les conditions expérimentales décrites, *in vivo* comme *in vitro*, la vitamine A néoformée et décelée dans l'œil ne peut être due qu'à la transformation de l'astaxanthine. Des expériences complémentaires tenteront de préciser si, comme cela est vraisemblable, c'est la rétine qui effectue la conversion enzymatique.

Conclusion. — Les résultats enregistrés vérifient l'hypothèse de travail qui a dicté ces expériences : chez le Rat albinos carencé en vitamine A, l'administration de diacétate d'astaxanthine provoque une néoformation de rétinol au niveau de l'œil. L'expérimentation *in vitro* aboutit à la même constatation et localise en outre au tissu oculaire le siège de la réaction.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) R. Grangaud et Mlle R. Massonet, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 568.

(2) R. Grangaud et Mlle R. Massonet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1319.

(3) R. Grangaud, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1950.

(4) Mlle R. Massonet, *Thèse de Doctorat ès sciences naturelles*, Lyon, 1958.

(5) R. Grangaud et Mlle R. Massonet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1087.

(6) R. Grangaud, P. Vignais, Mlle R. Massonet et J. P. Moatti, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1170.

(7) J. P. Moatti, *Thèse de Doctorat d'État (Pharmacie)*, Alger, 1959.

(8) En solution dans de l'huile végétale dévitaminée additionnée de 2 % d'α-tocophérol.

(9) J. M. Lewis, O. Bodansky, K. G. Falk et G. Mc Guire, *J. Nutrition*, 23, 1941, p. 351.

(10) S. Y. Thompson, J. Ganguly et S. K. Kon, *Brit. J. Nutr.*, 3, nº 1, 1949, p. 57.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Pharmacie d'Alger.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Influence de la réserpine sur la neurosécrétion hypothalamo-hypophysaire du Ratalbinos.* Note (*) de MM. **Manfred Gabe**, **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'administration de réserpine détermine un appauvrissement de la neurohypophyse du Rat en produit de neurosécrétion et accélère la disparition de ce produit lors de la stimulation de l'osmorégulation. Ces faits démontrent l'existence d'une action de la réserpine sur les centres diencéphaliques.

La réserpine, alcaloïde extrait du *Rauwolfia*, est douée de propriétés biologiques très diverses. Hypnotique et sédative, hypotensive, elle ralentit le rythme cardiaque, stimule le péristaltisme intestinal et modifie l'activité du centre thermorégulateur. La ressemblance de certains parmi ces effets et de ceux d'une stimulation diencéphalique devait faire penser à la possibilité d'une action directe de la réserpine sur les centres nerveux ([1]). Un autre argument en faveur d'une action centrale est apporté par les modifications profondes de l'activité hypophyso-génitale que détermine l'administration de réserpine ([2]), ([3]).

Malgré son caractère plausible, cette hypothèse n'a pas encore été étayée de preuves morphologiques et il devait donc paraître opportun de rechercher une éventuelle action de la réserpine sur la voie neurosécrétrice hypothalamo-neurohypophysaire du Rat albinos.

L'expérimentation a porté sur 55 rats mâles de souche Wistar (poids moyen, 270 g), dont 5 témoins. Certains des animaux ont reçu des injections du solvant de la réserpine, d'autres des injections de réserpine. Deux lots de 15 animaux ont servi à explorer les réactions du complexe hypothalamo-neurohypophysaire à une forte sollicitation de l'osmorégulation (injections d'une solution de chlorure de sodium à 2,5 %) chez le Rat normal d'une part, chez le Rat ayant reçu, pendant 10 jours, des injections de réserpine d'autre part. Les doses et la durée des traitements sont précisées dans le tableau I.

Les animaux ont été sacrifiés par inhalation de gaz d'éclairage; les hypophyses ont été prélevées immédiatement après la mort, fixées par le liquide de Halmi, débitées, après inclusion à la paraffine, en coupes sériées frontales et colorées par la fuchsine-paraldéhyde ([4]), dans des conditions rigoureusement standardisées.

L'examen de la neurohypophyse des rats témoins montre la richesse bien connue en produit colorable par la fuchsine-paraldéhyde. Les données permettent d'affirmer l'absence de variations individuelles importantes. L'injection, à des rats normaux, du solvant de la réserpine ne modifie pas la neurohypophyse.

Après sept injections de réserpine on observe, au contraire, une diminution très nette du produit de neurosécrétion, qui s'accentue encore après 10 injections. Chez les rats qui ont reçu 15 injections, on constate une recharge partielle de la neurohypophyse en produit colorable par la fuchsine-paraldéhyde.

TABLEAU I.

Nombre d'animaux.	Traitement.	Doses quotidiennes.	Durée du traitement (jours).
5...........	Témoins	–	–
3...........	Solvant	0,5 ml	10
2...........	»	»	15
5...........	Solvant + NaCl	{ 0,5 ml 5 }	1
5...........	»	»	3
5...........	»	»	4
5...........	Réserpine	50 µg	7
5...........	»	»	10
5...........	»	»	15
5...........	Réserpine, puis réserpine + NaCl	{ 50 µg 5 ml }	10 + 1
5...........	»	»	10 + 3
5...........	»	»	10 + 4

L'administration de réserpine retentit également sur la réaction de la neurohypophyse lors d'une sollicitation de l'osmorégulation. Chez les rats qui ont reçu des injections de chlorure de sodium et de solvant de la réserpine, la neurohypophyse s'appauvrit en produit de neurosécrétion dans les délais bien connus depuis les travaux d'Ortmann [5], [6]. La diminution est perceptible après administration de 5 ml de solution à 2,5 %, très nette après six injections; après huit injections, la neurohypophyse est pratiquement vidée de produit de neurosécrétion. Chez les rats qui ont reçu, au préalable, 10 injections de 50 µg de réserpine, la neurohypophyse, déjà appauvrie en produit de neurosécrétion, se vide de ce produit dans des délais encore plus rapides. En effet, après administration de 5 ml de solution de chlorure de sodium, les volumineux corps de Herring ont entièrement disparu et l'on ne trouve plus que de rares granules de produit de neurosécrétion. Dès le troisième jour du traitement, le produit de neurosécrétion a pratiquement disparu de la neurohypophyse et cet état se maintient chez les animaux autopsiés après quatre jours de traitement.

Il résulte de ces observations que la réserpine, administrée à des rats normaux, détermine un appauvrissement de la neurohypophyse en produit de neurosécrétion et que l'adjonction de cet alcaloïde à des injections de chlorure de sodium accélère la diminution liée à la sollicitation de l'osmo-

régulation. Ces faits représentent la traduction morphologique d'une action de la réserpine sur le fonctionnement du complexe hypothalamoneurohypophysaire.

Ces effets de la réserpine ne sont probablement pas la conséquence d'une modification de l'équilibre hydrominéral de l'animal; on sait, en effet, que l'alcaloïde du *Rauwolfia* est dépourvu d'effet notable sur la consommation d'eau. Il y a lieu de faire remarquer, d'autre part, que l'appauvrissement en produit de neurosécrétion lié à une sollicitation de l'osmorégulation est toujours passager et que le retour à la normale se produit chez le Rat entre le 10ᵉ et le 15ᵉ jour, malgré la continuation des injections d'un liquide hypertonique. Or, la diminution du produit de neurosécrétion s'accentue encore chez les rats qui, après dix injections de réserpine, reçoivent des injections de sérum salé hypertonique et cette potentiation des effets représente un argument en faveur d'une action directe sur les noyaux d'origine de la voie neurosécrétrice hypothalamo-hypophysaire.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) H. J. Bein, *Pharmacol. Rev.*, 8, 1956, p. 435.
(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1233.
(3) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse médicale*, 94, 1956, p. 2189.
(4) M. Gabe, *Bull. Micro. appl.*, (2), 3, 1953, p. 153.
(5) R. Ortmann, *Klin. Wschr.*, 28, 1950, p. 449.
(6) R. Ortmann, *Z. Zellforsch.*, 36, 1951, p. 92.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6ᵉ et *Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action sur le tractus génital du Rat de deux dérivés de la réserpine. Corrélations neuro-endocrines.* Note (*) de

Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

La 6-méthylréserpine et la 10-chlorodéserpidine exercent, à doses équi-neuro-dépressives, la même action sur le tractus génital du Rat mâle et femelle. L'étude des effecteurs des hormones sexuelles permet de constater que les doses fortement neuro-dépressives de ces alcaloïdes assurent, chez la femelle, une réponse du type lactation; les doses modérément neuro-dépressives produisent, par contre, une réponse du type gestation. Le rapport d'activité pondérale de ces dérivés de la réserpine, sur les structures considérées, est de 1 à 100. Il est permis de supposer que cette différence d'activité est liée à la structure chimique.

Le problème des corrélations neuro-endocrines paraît susceptible de recevoir actuellement de fructueux développements grâce à l'étude de corps nouveaux. Les recherches que nous poursuivons depuis quelque temps à l'aide de dérivés de la réserpine, obtenus par synthèse totale [1], nous ont permis de préciser, chez le Rat, certains points des relations entre l'activité neuro-dépressive de ces corps et leur action sur l'axe hypophysogonadique.

Dans de précédentes Communications [2], nous constations que les propriétés hormonales de la 6-méthylréserpine, de la 10-chlorodéserpidine et de la 10-méthoxydéserpidine paraissaient liées à leur activité neuro-dépressive, la 10-méthoxydéserpidine ayant perdu, tout à la fois, aux doses étudiées, ses propriétés neuro-dépressives et hormonales pour ne conserver de la réserpine que la propriété hypotensive [3]. Pour éliminer l'hypothèse d'une influence de la structure chimique sur la qualité de la réponse hormonale, observée au niveau du tractus génital du Rat mâle et femelle, nous avons étudié l'action de doses croissantes ou décroissantes de 10-chlorodéserpidine (R. 616) et de 6-méthylréserpine (R. 738) en relation avec l'activité neuro-dépressive de ces corps appréciée sur le test de la ptose des paupières.

Matériel et méthodes. — Nos observations ont été poursuivies sur des Rats mâles et femelles adultes de 150 à 200 g; les rats femelles étaient vierges et le traitement commencé le jour de l'œstrus; un déciduome expérimental était créé par passage d'un fil dans une corne utérine 96 h après le début du traitement qui durait dix jours; les rats mâles ont été traités pendant 10, 25 ou 30 jours; à l'autopsie, les organes ont été prélevés, pesés et fixés selon les techniques usuelles; l'activité neuro-dépressive a été appréciée sur le test de la ptose des paupières notée de 1/4 à 4/4, cette notation étant faite indépendamment par plusieurs observateurs; chaque essai a porté sur 10 animaux.

Résultats et discussion. — Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I et II ci-après.

TABLEAU I.

Fréquence des différentes réponses observées sur les récepteurs vaginaux et mammaires des rattes soumises à des doses variées de R. 738 *et de* R. 616.

raitement	Dose quotidienne (µg pour 100 gR.).	Ptose des paupières.	Epith. vaginal. Gestation.	Epith. vaginal. Lactation.	Glande mammaire. O. dévelop.	Glande mammaire. A. P. (*)	Glande mammaire. Lactation. D.	Glande mammaire. Lactation. E.	Glande mammaire. Lactation. F.	Réaction déciduale. Poids (ut. mg).	Réaction déciduale. Nombre de réactions.
R. 738.....	2,5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	7	–	2	7	–	–	–	944	7 (**)
	5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	3	7	–	2	7	1	–	833	10
	10	$\frac{4}{4}$	–	10	–	1	1	5	3	324	8
R. 616.....	250	$\frac{1}{4}$	6	3	1	9	–	–	–	1223	8
	500	$\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$	1	9	–	6	2	2	–	1339	9
	1000	$\frac{3}{4}$ à $\frac{4}{4}$	–	10	3	–	–	3	4	355	10

(*) A. P., *ante partum*; D, début; E, période d'état; F, fin.
(**) Hormis cet essai effectué avec neuf animaux, les autres ont porté sur 10 rats.

TABLEAU II.

Action sur le tractus génital du rat de différentes doses de R. 738 *et de* R. 616.

Traitement.	Dose quotidienne (µg pour 100 gR.).	Ptose des paupières.	Durée du traitement en jours.	Poids des testicules (mg).	Poids des vésicules séminales (mg).	Poids de la prostate (mg).	% d'inhibition de I. C. S. H. mesuré sur les vésicules séminales.
Témoins.	–	0	–	2 592	538	270	0
R. 738...	2,5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	10	2 216	316	189	41
	5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	30	2 362	330	186	38
	10	$\frac{4}{4}$	10	1 625	65	60	87
R. 616...	250	$\frac{1}{4}$	32	2 651	537	309	0
	500	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	21	2 334	265	213	50
	500	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	29	2 304	256	212	52
	1000	$\frac{3}{4}$ à $\frac{4}{4}$	10	2 066	169	136	68

Nous voyons qu'à activité neuro-dépressive sensiblement égale l'intensité et la nature de la réponse hormonale sont identiques. A une ptose des paupières de 3/4 ou 4/4 correspond un état hormonal caractérisé chez le mâle par une forte inhibition de I. C. S. H. mesurée sur le développement des vésicules séminales et une assez faible inhibition de F. S. H. mesurée sur le poids des testicules. Chez la femelle, on observe un état hormonal de type lactation correspondant à une forte stimulation de L. T. H. et à une carence en œstrogène due à l'inhibition de L. H.; le poids moyen des réactions déciduales est faible. Pour une ptose des paupières de 1/4 à 1/2, on observe une diminution modérée du poids des vésicules séminales chez le mâle et la réponse hormonale de la femelle est du même type que celle observée entre le 18e et le 20e jour de la gestation; le poids des réactions déciduales est important.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. Velluz et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 673; *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1746 et 1905; *Ann. Pharm.*, 17, 1959, p. 15.

(2) Th. Feyel-Cabanes, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1715; *Ann. Endoc.*, 21, 1960, p. 217.

(3) M. Peterfalvi et R. Jequier, *Arch. Int. Pharm. Thérap.*, 124, 1960, p. 237.

(*Centre de Recherches,*
102, *route de Noisy, Romainville, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Sur la croissance* in vitro *du tibio-tarse et du péroné de l'embryon de Poulet « diplopode »*. Note (*) de Mmes **Ursula Knight Abbott** et **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les embryons de Poulet diplopodes-4, le tibia est court et trapu et le péroné est au moins aussi long que le tibia. La modification du rapport des longueurs de ces deux os est due à une croissance accélérée du péroné et non simplement à une réduction du tibia. Ce processus est démontré et exalté par la culture *in vitro* de ces organes.

On a découvert récemment une mutation, la diplopodie liée au sexe (dp-4) [Taylor et Gunns, 1947 ([1]); Abbott, 1959 ([2])], dont les porteurs présentent, à l'éclosion, une nette réduction de tous les os longs, à l'exception du péroné, qui est aussi long ou plus long que le tibia et s'articule souvent avec le péronéal. Or, chez le Poulet normal, à la naissance, seul le tibia atteint l'articulation tarsienne et le péroné rudimentaire ne dépasse guère en longueur la moitié du tibia.

Cette modification du rapport des longueurs du tibia et du péroné chez le mutant diplopode-4 est-elle due simplement à la réduction du tibia ou est-elle, de plus, le résultat d'une stimulation spécifique de la croissance du péroné ?

Pour répondre à cette question, les ébauches cartilagineuses du tibio-tarse et du péroné d'embryons diplopodes-4 et normaux (race Leghorn blanche) ont été cultivées *in vitro*, pendant 8 jours, selon la méthode d'Ét. Wolff et K. Haffen ([3]).

Première série expérimentale : Ébauches cartilagineuses de 7 jours d'incubation cultivées sur le milieu « standard ».

Deuxième série expérimentale : Ébauches cartilagineuses de 6 jours 3/4 à 7 jours cultivées sur un milieu enrichi contenant à la fois de l'extrait d'embryons et du plasma de poulet (Kieny, 1958) ([4]).

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Série I. — Au moment de l'explantation, les ébauches cartilagineuses du mutant sont plus courtes que les ébauches homologues de l'embryon normal. Après 8 jours de culture, le tibio-tarse mutant accuse un taux de croissance linéaire de 30 %, alors que le tibio-tarse normal s'est allongé de 52 %. Parallèlement on constate que la calcification du tibio-tarse diplopode-4 est tardive et anormale. Au contraire, le péroné mutant croît beaucoup plus rapidement que le péroné normal : après 8 jours de culture, le taux d'allongement du péroné mutant est de 88 %, alors que le péroné normal ne s'est accru que de 35 %. On note également que le péroné diplopode-4 s'allonge pendant presque toute la durée de la culture (7 jours); la croissance du péroné normal, par contre, s'arrête dès le 4e jour de culture.

Série II. — Le plasma de poulet contenu dans les milieux de culture stimule fortement la croissance linéaire du péroné normal (augmentation Δ par rapport à la série précédente : 53 %) et des explants diplopodes-4 (Δ = 30 % pour le tibio-tarse; Δ = 40 % pour le péroné). Le taux de croissance du tibio-tarse normal, par contre, n'est que faiblement augmenté (Δ = 11 %).

TABLEAU I.

Croissance d'ébauches cartilagineuses normales et diplopodes-4 cultivées in vitro *pendant 8 jours.*

Série.	Milieu.	Age des explants.	Phénotype.	Ébauche cartilagineuse.	Nombre de cas.	Longueur moyenne (mm). Début de la culture.	Longueur moyenne (mm). Fin de la culture.	Croissance moyenne (%) (± erreur standard).	Durée moyenne de la croissance (jours).
I....	Standard	7 jours	Normal	Tibio-tarse	26	3,40	5,18	52±2,3	4
			»	Péroné	24	2,67	3,60	35±3,5	4
			Diplopode	Tibio-tarse	10	2,78	3,62	30±2,3	5
			»	Péroné	9	2,42	4,59	90±2,1	7
II ...	Enrichi (*)	6 jours 3/4	Normal	Tibio-tarse	13	3,02	4,91	63±3,1	5,5
			»	Péroné	13	2,12	3,97	88±4,3	5,5
			Diplopode	Tibio-tarse	10	2,52	4,04	60±4,1	7
			»	Péroné	10	2,05	4,72	130±6,3	7

(*) Jus d'embryons + plasma de poulet.

Les tibio-tarses, normaux et diplopodes-4, s'allongent, sur ce milieu enrichi, sensiblement au même rythme. Au contraire, le péroné diplopode-4 s'accroît beaucoup plus rapidement que le péroné normal : apres 8 jours de culture son taux de croissance est de 130 %, alors que le péroné normal ne s'est allongé que de 88 %.

Conclusions. — Les expériences montrent que le taux de croissance du péroné diplopode-4 est bien supérieur à celui du péroné normal. Donc, si le péroné de l'embryon diplopode dépasse le tibia et atteint l'articulation tarsienne, cela est bien dû à une croissance accélérée du péroné et non simplement à une réduction du tibia.

Par ailleurs, le taux de croissance du tibio-tarse diplopode-4 est bien inférieur à celui du tibio-tarse normal lorsque les explants sont cultivés sur le milieu standard. Cette inhibition est pourtant levée par la présence de plasma de poulet dans le milieu : le tibio-tarse mutant s'accroît alors autant que le tibio-tarse normal.

Notons l'autonomie exceptionnelle dont jouit le péroné à l'égard de la mutation diplopode-4, qui affecte tous les os longs sauf le péroné. Cette indépendance du péroné par rapport aux autres os se manifeste, dans les expériences, par la grande variabilité du péroné, capable, en présence du milieu enrichi, de s'allonger au-delà des limites normales que le tibia ne dépasse pas.

Cela pourrait s'expliquer de deux manières différentes :

1° chez l'embryon diplopode-4, la réduction du tibia entraînerait une diminution de la compétition entre les deux os, dont le péroné tirerait avantage;

2° le milieu de culture enrichi serait plus favorable au péroné qu'au tibia.

En variant les conditions de nutrition, on pourrait rechercher les facteurs qui favorisent le développement du péroné ou celui du tibia.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. W. TAYLOR et C. A. GUNNS, *J. Hered.*, 38, 1947, p. 67-76.

(2) U. K. ABBOTT, *J. Genet.*, 56, 1959, p. 179-196.

(3) ET. WOLFF et K. HAFFEN, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(4) M. KIENY, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 47, 1958, p. 85-169.

(Laboratoire d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Collège de France et du C. N. R. S.)

BIOLOGIE. — *Étude du phototropisme des Noctuides (Lépidopt.). Réactions de* Noctua pronuba *L. en présence de deux sources lumineuses de même intensité énergétique, mais de longueurs d'onde différentes.* Note (*) de M. **Claude Dufay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pour un même éclairement énergétique, d'environ 0,007 W/m², les longueurs d'onde les plus courtes sont les plus attractives. Celles inférieures à 0,50 μ le sont plus que la lumière blanche, et celles supérieures à 0,55 μ le sont moins.

La méthode expérimentale est analogue à celle qui a été exposée dans des Notes précédentes [1] mais l'objectif de projection est remplacé par un ensemble de deux miroirs aluminiés qui présente l'avantage d'être rigoureusement achromatique et de réfléchir l'ultraviolet. Deux faisceaux de lumière parallèle, émis par deux appareillages identiques, traversent la cage d'expérience de façon à se croiser perpendiculairement au centre de celle-ci. Des filtres colorés à bande passante assez étroite (0,40 à 0,50 μ, 0,50 à 0,55 μ, 0,55 à 0,60 μ) isolent les rayonnements dont les effets seront comparés. L'interposition de gélatines neutres, dont les facteurs de transmission varient très peu entre 0,45 et 0,70 μ, permet d'égaliser l'énergie transmise, mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique dans le vide (le rayonnement infrarouge est alors, dans tous les cas, soigneusement éliminé par un filtre interférentiel pour les longueurs d'onde supérieures à 1 μ, et une cuve à eau en silice fondue pour celles inférieures à 1 μ). Pour l'ultraviolet la lampe à filament de tungstène est remplacée par une lampe à vapeur de mercure et un filtre spécial ne laisse passer que l'ultraviolet proche (0,35 à 0,40 μ).

Avant les expériences, les individus de *Noctua pronuba* L. sont isolés et maintenus à l'obscurité pendant 4 à 6 h, période optimale d'adaptation à l'obscurité. Les test sont pratiqués à une température comprise entre 20 et 22° C, et toujours au même moment de la journée. Les Noctuelles sont placées isolément au même point de la cage, entre les deux faisceaux lumineux.

Dans le cas de la comparaison des lumières monochromatiques entre elles, ceux-ci sont disposés de manière à affleurer le plancher de la cage. Ainsi les Noctuelles les suivent le plus souvent sans s'envoler, ce qui permet une observation plus précise de leurs déplacements.

Les individus éprouvés vont également se placer dans l'un des deux faisceaux lumineux et le suivent jusqu'à son intersection avec l'autre. Là, sous l'influence des deux stimulus, le papillon s'immobilise quelques secondes, en agitant souvent les antennes, puis il repart soit dans le faisceau suivi précédemment, soit dans l'autre, ou bien il reste au point de croisement. Plus rarement il sort de la zone éclairée pour s'immobiliser à l'obscurité. Lorsqu'il a d'abord suivi le faisceau de plus grande longueur d'onde, le

plus fréquemment l'insecte, après s'être arrêté plus ou moins à la croisée des faisceaux, repart sur celui de plus courte longueur d'onde ou s'envole vers la source lumineuse correspondante.

Dans les tableaux ci-après sont inscrits les pourcentages des individus attirés par l'une ou l'autre des sources agissant simultanément. Ces pourcentages sont calculés seulement par rapport au nombre total des Noctuelles montrant un net phototropisme positif. Il ne s'agit donc pas de taux de réactions proprement dit. Figurent également dans ces tableaux les sommes de la période de latence et du temps de déplacement mesurés.

Comparaison des lumières monochromatiques à la lumière blanche. — L'une des sources ne comporte pas de filtre coloré. Le pourcentage des insectes phototaxiques positifs à la lumière monochromatique diminue fortement quand la longueur d'onde de celle-ci augmente de 0,40 à 0,60 μ. Il est supérieur à 50 % tant que la longueur d'onde est inférieure à 0,55 μ, mais devient inférieur à 40 % pour les longueurs d'onde plus grandes. La période de latence et de déplacement ne diffère pas sensiblement, suivant que les Noctuelles sont attirées par l'une ou l'autre lumière.

	Pourcentage des individus attirés par la lumière monochromatique.	Période de latence et de déplacement vers la lumière	
		mono-chromatique.	blanche.
Bleu (0,40-0,50 μ).......	78 %	127 s	111 s
Vert (0,50-0,55 μ).......	68	129	144
Jaune (0,55-0,60 μ)........	39	105	117

Comparaison des lumières monochromatiques entre elles. — Dans tous les cas, quelles que soient les lumières monochromatiques comparées, c'est celle de plus courte longueur d'onde qui se montre la plus attractive. La différence est faible entre le vert et le jaune, mais très marquée entre le jaune et le rouge, le bleu et le vert, l'ultraviolet et le bleu.

Dans le cas de la comparaison bleu-ultraviolet, les Noctuelles qui vont d'abord dans le faisceau bleu, ou qui y sont placées, le suivent jusqu'à son intersection avec le faisceau ultraviolet, où, sans immobilisation

Ultraviolet (0,35-0,40 μ)	Bleu (0,40-0,50 μ)	Vert (0,50-0,55 μ)	Jaune (0,55-0,60 μ)	Rouge (0,60-0,70 μ)
70 % (152 s) ⟷	30 % (175 s)			
	90 % (97 s) ⟷	10 %		
	87,5 % (135 s) ⟷		12,5 % (77 s)	
		54 % (109 s) ⟷	46 % (88 s)	
			100 % (80 s) ⟷	0 %

temporaire sous l'influence simultanée des deux stimulus lumineux, elles tournent aussitôt de 90° pour se diriger vers la source ultraviolette.

La comparaison des périodes de latence et de déplacement conduit à des résultats moins nets. Elle semble plus courte pour les papillons qui sont attirés par le rayonnement de plus grande longueur dans le spectre visible, mais c'est le phénomène inverse qui se produit avec le bleu et l'ultraviolet.

Ainsi, pour un éclairement énergétique à peu près égal, qui a été évalué à environ 0,007 W/m^2, de deux lumières monochromatiques agissant simultanément sur *Noctua pronuba*, la plus attractive est toujours celle de plus courte longueur d'onde, et l'ultraviolet a un pouvoir dynamogénique nettement plus grand que celui des autres radiations (plus grand pourcentage de réactions phototaxiques, temps de latence plus petit). Ce résultat peut être rapproché de celui trouvé sur le Criquet pèlerin ([2]), sur lequel, dans le visible, c'est le bleu qui est le plus dynamogénique.

(*) Séance du 13 mars 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1153; 245, 1957, p. 1955 et 1569.
([2]) P. Cassier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, nos 2-3, 1960, p. 165-174.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Les réserves de calcium au cours de la construction de la coquille de* Rissoa parva (*Gastéropode Prosobranche*). Note (*) de Mme **Gilda Gostan**, présentée par M. Louis Fage.

La coquille de *Rissoa parva* présente une périodicité structurale marquée par l'alternance de côtes et de sillons. Les réserves de calcium sont accumulées pendant l'édification des sillons et sont utilisées lors de la formation d'une côte.

Le développement de la coquille de *Rissoa parva* comporte plusieurs périodes matérialisées dans la construction de la coquille : dans la première, les tours de spire sont sans ornementation; dans les deux suivantes au contraire, la coquille est régulièrement ornée de côtes.

En examinant des coquilles en formation pendant ces deux dernières étapes, on observe que la construction d'une côte s'opère en deux temps : dans le premier temps (phase A) la côte se dessine par soulèvement du péristome, la coquille restant mince; dans le second temps (phase B), le volume interne de la côte se comble.

Dans les sillons qui séparent les côtes, la coquille ne s'épaissit pas. L'existence de deux périodes dans la construction de la coquille a conduit à essayer d'en définir les différences physiologiques, tout particulièrement en ce qui concerne l'évolution des réserves calciques.

Le matériel destiné à l'étude du calcium est fixé par l'alcool à 95° ou par le mélange alcool-chloroforme. Les coupes sont soumises aux réactions classiques de Stoelzner au nitrate de cobalt et de von Kossa, ou traitées par les méthodes aux laques mises au point par McGee Russell [1]. Le contrôle est effectué par décalcification des coupes au citrate d'ammonium. La microincinération au four de Policard a été utilisée en vue d'un complément d'information.

Les diverses méthodes utilisées ont révélé la présence de calcium (sphérules réfringentes caractéristiques) au niveau de deux types de tissu conjonctif :

1° un conjonctif constitué de fibres espacées entre lesquelles on observe des cellules libres à noyau volumineux et excentrique. Ce conjonctif semble constituer, tout au long du bord columellaire du sac viscéral, un cordon qui suit étroitement les contours du tube digestif;

2° un tissu d'apparence lacunaire occupant la partie postérieure, sus-operculaire, du pied, la base des tentacules sensoriels et la région d'attache du manteau aux parois de la tête.

La présence de nodules calcaires dans le conjonctif des Gastéropodes a été signalée par Froutin [2].

J'ai remarqué par ailleurs [3] que la réaction de Stoelzner semblait être positive à la base des cténidies et dans les glandes pédieuses. Mais leur coloration se distingue de celle des autres tissus contenant du calcium

par une différence de ton et l'absence de sphérules. Les réactions complémentaires et les témoins décalcifiés ont montré qu'il ne fallait pas retenir cette réaction comme une preuve de la présence de calcium.

Quand on groupe les animaux étudiés histochimiquement en deux classes, d'une part les animaux fixés pendant la construction des sillons (étape A), d'autre part les animaux fixés pendant la construction d'une côte (étape B), on constate que :

— les deux conjonctifs cités précédemment sont toujours riches en calcium chez les animaux fixés en A;

— au contraire, ces tissus ne contiennent pas de calcium dans un lot important d'animaux fixés en B.

Le tableau suivant illustre cette observation :

	Nombre des individus.	Présence de calcium.	Absence de calcium.
A	25	25	0
B	27	17	10

C'est seulement chez les individus construisant une côte que le calcium est absent dans les tissus. Cette observation confirme l'hypothèse d'une périodicité dans l'utilisation et la mise en réserve du calcium. On peut envisager un cycle où la période A correspondrait à l'accumulation de calcium dans les tissus et la période B à une phase d'utilisation. Les problèmes que pose le déterminisme de ce cycle sont en cours d'étude.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) S. M. McGee Russell, *J. Histochem. Cytochem.*, U. S. A., 6, n° 1, 1958, p. 22-42.

(2) H. G. Froutin, *Thèse Sciences*, Montpellier, 1937.

(3) G. Gostan, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, n°s 2-3, 1960, p. 181-188.

(*Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication de différents virus et évolution de l'infection virale dans des cultures cellulaires soumises à l'action de l'eau lourde.* Note (*) de M. **Jean Lavillaureix**, Mlle **Émilie Reeb** et M. **Albert Surjus**, présentée par M. Robert Courrier.

La multiplication des virus West Nile, Coxsackie B 3 et polio type II est considérablement augmentée s'ils sont ensemencés sur des cellules cultivées en présence d'eau lourde 5 h avant l'ensemencement. L'infection virale ne peut évoluer en présence d'eau lourde.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'action de l'eau lourde (D_2O) sur la division nucléaire de cellules cancéreuses en culture *in vitro* (souche KB). On constate, par rapport aux témoins, une augmentation progressive des mitoses avec accumulation des stades précoces, variant avec la concentration de D_2O dans le milieu de culture et la durée de contact eau lourde-cellules. A forte concentration, les mitoses deviennent anormales, puis les cellules se nécrosent.

La possibilité d'obtenir pour une concentration de 66 % d'eau lourde un taux de mitoses trois fois plus élevé que normalement, avec 97 % de stades prophase-métaphase, a été utilisée dans ce travail pour confirmer l'hypothèse émise dans la thèse de l'un de nous [2], à savoir que certains virus infectent de préférence les cellules en mitose.

Pour cette étude, nous avons utilisé les virus West Nile, Coxsackie B 3 et Poliomyélite type II Lansing. Les cellules cancéreuses, souche KB, sont cultivées sur lamelles, en position statique dans des tubes de Leighton. Après 3 jours de culture, elles sont recouvertes par un liquide de culture contenant 66 % d'eau lourde. Celle-ci est laissée au contact des cellules pendant 2 h 30 mn ou 5 h avant l'inoculation du virus. Le liquide + D_2O est alors enlevé et les cellules sont infectées par un inoculum de 0,1 ml, représentant 10^3 DI 50 de virus, pendant 3/4 d'heure. Le liquide de culture qu'on rajoute alors, est, soit un liquide normal, soit un liquide contenant D_2O.

Le titre virulent des liquides surnageants est calculé 24 et 48 h après l'ensemencement. L'action de D_2O est vérifiée par une étude cytologique des lamelles, après fixation à l'alcool absolu-acide acétique et coloration au Feulgen.

Résultats. — Ils sont résumés dans les trois graphiques suivants :

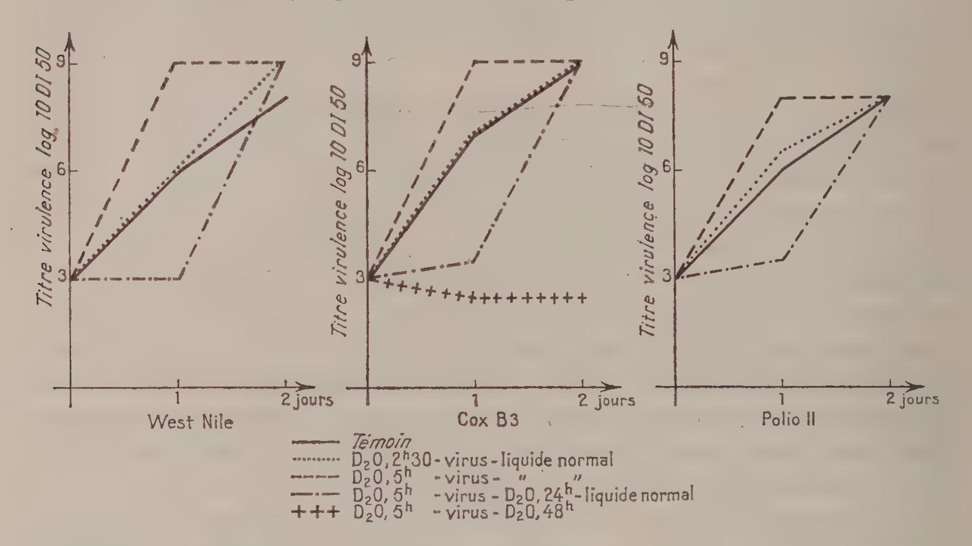
Graphiques. — 1° *Contact* D_2O, 2 h 30 mn, *ensemencement virus-liquide normal :* Il n'y a aucune différence dans le titre virulent des liquides surnageants comparés aux témoins.

2° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide normal :* Dans ce cas, la cytologie montre, au moment de l'ensemencement, une forte accumulation des stades prophase et surtout métaphase, et l'on constate que le titre

virulent du liquide surnageant est à son maximum dès la 18e-24e heure après l'ensemencement, quel que soit le virus utilisé.

3° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide* D_2O, 24 h. *Liquide normal :* La multiplication des trois virus étudiés est inhibée tant que l'eau lourde est présente. Si celle-ci est enlevée, le titre du virus monte rapidement en 18-24 h, comme dans le cas précédent.

4° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide* D_2O, 48 h : La multiplication des virus est inhibée jusqu'au bout de l'expérience.



De ces constatations, on peut conclure :

1° Le développement des virus étudiés, West Nile, Coxsackie B 3 et Polio Lansing, a été considérablement facilité par leur ensemencement sur des cellules dont le pourcentage de mitoses jeunes a atteint le triple du chiffre normal. C'est le cas pour des cellules qui ont été en contact 5 h avec l'eau lourde. Un contact réduit à 2 h 30 mn, qui ne provoque qu'un début d'action sur les divisions nucléaires, n'est pas suffisant pour qu'on puisse constater une action favorisante sur le développement viral.

2° Le développement des trois virus étudiés, est inhibé, quand l'eau lourde est maintenue dans le milieu de culture. Cette inhibition est due à un blocage des métabolismes cellulaires. En effet, elle est levée par la suppression de l'eau lourde. Les mitoses reprenant alors leur cours normal, l'infection virale va se développer. D'autre part, l'eau lourde n'a aucune action sur les virus eux-mêmes, comme nous l'avons vérifié, en maintenant les virus pendant des temps variables dans des concentrations élevées d'eau lourde.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) J. LAVILLAUREIX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 622.

(2) J. LAVILLAUREIX, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1959.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

CANCÉROLOGIE. — *Peut-on associer, en culture organotypique, des cancers humains fraîchement prélevés à des tissus embryonnaires de poulet?* Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments de tumeurs humaines ont été associés directement à des explants de rein embryonnaire, cultivés *in vitro*. Les cellules cancéreuses se nourrissent et prolifèrent activement au contact des tissus embryonnaires. Elles édifient des structures ou montrent des propriétés qui rappellent leur origine.

Des recherches effectuées par Étienne Wolff et ses collaborateurs ont établi qu'on peut associer des tumeurs de souris et de rat à des organes embryonnaires de poulet cultivés *in vitro* à l'aide de notre technique habituelle ([1]). Les cellules tumorales, incapables de se nourrir directement sur le milieu de culture, prolifèrent très activement au contact des tissus de l'embryon de poulet, qu'elles détruisent et auxquels elles se substituent. Le mesonephros est l'un des organes les plus favorables à cette invasion. Il nous sert communément de test pour éprouver les propriétés de tumeurs animales, et de milieu pour les repiquer.

Nous avons montré ensuite que des souches cancéreuses humaines, telles HeLa, KB, J III, Fogh, cultivées depuis de longues années en milieu liquide, suivant les techniques classiques de la culture cellulaire, sont capables de s'adapter aux conditions de la culture organotypique. Leurs cellules se multiplient activement, soit au contact direct des explants de mesonephros ([2]), soit aux dépens des substances qui diffusent de cet organe à travers une membrane anhiste ([3]). Ainsi se constituent des massifs cellulaires importants, qui s'accroissent dans les trois dimensions, alors que les cultures histiotypiques classiques sur lames de verre ne forment que des couches unicellulaires.

Dans une troisième phase de nos recherches, nous nous sommes demandés si des fragments de tumeurs humaines, prélevés directement sur le malade, à la suite d'une biopsie ou d'une intervention chirurgicale, pouvaient prospérer au contact d'explants de mesonephros. Il convient de remarquer que les souches précédemment utilisées avaient été longuement cultivées dans des milieux très différents de l'organisme humain vivant. Il est relativement facile de les adapter à des conditions nouvelles. On pouvait penser que le passage des cellules tumorales par la culture en milieu liquide était obligatoire, avant qu'il fût possible de les associer avec succès aux tissus de l'embryon de poulet. Mais la culture de cellules cancéreuses dans les milieux liquides classiques ne réussit elle-même que dans un nombre restreint de cas.

Nos essais d'association directe de cancers humains avec le mesonephros de poulet ont été longtemps infructueux. C'est grâce à la technique de la membrane vitelline [4] et à de meilleures conditions de prélèvement et de survie des pièces cancéreuses que nous avons obtenu des résultats positifs. Nous avons expérimenté sur un granulome hodgkinien, un adénocarcinome d'un ganglion cervical, un cancer de l'estomac et sa métastase ganglionnaire [5].

De petits fragments de tumeur sont associés en mosaïque à des morceaux de mesonephros de 8 jours et demi, les uns alternant avec les autres. Enveloppés dans une membrane vitelline, ils sont placés sur un milieu de culture, constitué de gélose préparée dans une solution physiologique, d'extrait d'embryon et de sérum [4]. Nous les avons fixés après 3 à 7 jours de culture.

Les explants évoluent d'une manière très différente, en rapport avec leur origine. Dans le cas du granulome hodgkinien et de l'adénocarcinome, les nodules initiaux sont l'origine de migrations considérables de petites cellules qui se propagent et se multiplient à travers de larges territoires du mesonephros. On les retrouve à de grandes distances de leur point de départ, parfois au-delà des explants du mesonephros, dans les plis de la membrane vitelline. Les cellules du granulome hodgkinien envahissent les espaces vides, lacunes ou fentes intertissulaires, capillaires sanguins. Les éléments de l'adénocarcinome se propagent de préférence dans les tissus conjonctifs, où elles se multiplient intensément. Les cellules de ces tumeurs, aux noyaux denses et très basophiles, se reconnaissent comme des éléments marqués au milieu des tissus embryonnaires. *En résumé*, ces deux tumeurs sont caractérisées par leur grand pouvoir de dissémination à travers l'organe étranger et par le fait que leurs cellules ne forment pas d'amas cohérents.

Les explants du cancer d'estomac et de sa métastase ganglionnaire montrent des caractères tout différents. Les cellules tumorales restent groupées à l'intérieur ou au voisinage des explants initiaux. Elles s'organisent en canaux, en vésicules, en cordons, dont la paroi est un épithélium caractéristique, unistratifié ou pluristratifié. Les cellules, généralement très grandes, sont régulièrement disposées autour de ces cavités et montrent une activité mitotique intense. Ces cellules entrent en contact avec le mesonephros, mais ne paraissent pas pénétrer profondément dans ses tissus. Elles se nourrissent probablement des substances qu'il sécrète, comme nous l'avons constaté sur les souches HeLa et KB, isolées du mesonephros par une membrane. Cependant on voit des éléments tumoraux se substitues aux cellules des tubes du mesonephros et former avec elles des structurer de type chimère. La métastase montre les mêmes propriétés que la tumeur originelle, mais elle donne lieu à des formations beaucoup plus importantes, douées d'une activité mitotique plus intense. En définitive, les deux tumeurs de même origine ont les mêmes propriétés quand elles sont associées au mesonephros; elles conservent une structure organisée caractéristique.

Nous concluons de ces recherches que des fragments de cancers humains, fraîchement prélevés et associés à des explants de mesonephros d'embryon de poulet, sont capables de survivre et de proliférer. Il n'y a pas d'incompatibilité entre les deux types d'explants. D'autre part, les cellules cancéreuses ainsi cultivées édifient des structures et montrent des propriétés qui rappellent la tumeur dont elles sont issues.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1557; Et. Wolff et N. Schneider, *Arch. Anat. Micr.*, 46, 1957, p. 173-197.

(2) Et. Wolff et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116; *Rev. Et. Clin. et Biol.*, 3, 1958, p. 945-951; *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1898.

(3) Et. Wolff et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4076.

(4) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

(5) Les prélèvements et les diagnostics des tumeurs que nous avons utilisées ont été effectués par le Docteur Pierre Renault de l'Hôpital Laennec, par le Professeur Lucien Léger et le Docteur Zagury de l'Hôpital Cochin.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

CANCÉROLOGIE. — *Augmentation de l'incidence des tumeurs malignes chez la Souris après inoculation d'acide ribonucléique.* Note de M. **Joseph Huppert**, Mme **Fanny Lacour**, MM. **Jean Lacour** et **Jacques Harel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans deux souches différentes de souris, une augmentation très significative de l'incidence des tumeurs malignes, surtout leucémies et sarcomes, a été observée après inoculation d'ARN provenant de tissus homologues ou de tissus humains.

Lors de recherches antérieures, nous avions observé des cancers très exceptionnels par leur précocité, leur type histologique et leur comportement biologique, chez des souriceaux inoculés avec des extraits contenant l'ARN (acide ribonucléique) de ganglions leucémiques humains ou de tumeurs ascitiques homologues (1), (2), (3).

Les essais ultérieurs n'ont pas montré de tumeurs précoces de même type, mais chez les animaux inoculés avec des extraits d'ARN de provenance très diverse est apparue une incidence anormale de leucémies et de tumeurs malignes d'aspect généralement plus « classique ». Cette constatation n'a pris toute sa valeur qu'après le groupement des résultats de multiples expériences distinctes. C'est pourquoi la présente Note résume les résultats globaux. Un compte rendu détaillé de ces recherches sera publié ailleurs.

L'ARN a été préparé par extraction au phénol (4), (5) suivie ou non de précipitation par l'éthanol, ou en milieu salin, le plus souvent à partir de l'homogénat total de tissus, mais aussi parfois à partir de fractions cellulaires séparées.

Au total ont été utilisés 27 extraits d'ARN de tumeurs homologues (leucémies, hépatomes, tumeurs ascitiques surtout), 3 extraits d'embryons de souris, 26 extraits de cancers humains (sarcomes ou leucémies) et 6 extraits de tissus normaux humains (thymus, tissu lymphoïde d'amygdale, muqueuse du grêle). De nombreux échantillons ont été traités par la désoxyribonucléase ou la ribonucléase.

Des doses de 50 à 250 μg d'ARN ont été injectées le plus souvent par voie intrapéritonéale, à des souriceaux âgés de quelques heures à quelques jours.

Trois groupes de témoins ont été constitués : animaux non inoculés, animaux inoculés, soit avec des extraits acellulaires de tumeurs humaines utilisées aussi pour l'extraction d'ARN, soit avec des cellules homologues, animaux inoculés avec des échantillons d'ARN traité par la ribonucléase.

Le tableau I ci-dessous montre les résultats globaux après une période d'observation de 17 mois, dans deux souches différentes de souris :

TABLEAU I.

Incidence des tumeurs malignes à 17 mois.

	Lots témoins (*).		Lots ARN (**).	
	Effectifs au début.	Nombre de tumeurs.	Effectifs au début.	Nombre de tumeurs.
Souche R. A. P.	543 (1)	9 LS	212 (1)	18 LS
				1 TD
	299 (2)	19 EM	101 (2)	18 EM
Souche Swiss	511 (1)	2 LS	452 (1)	34 LS
		2 TD		9 TD
	276 (2)	11 EM	246 (2)	21 EM

(*) Cumul des trois groupes de témoins.
(**) ARN non traité ou traité par la désoxyribonucléase.
(1) effectif ♂ + ♀; (2) effectif ♀; LS, leucémies et sarcomes; EM, épithéliomas mammaires; TD, tumeurs diverses (épithéliomas pulmonaires, hépatiques, etc.).

Le taux brut de tumeurs est beaucoup plus élevé dans les lots « ARN » que dans les lots « témoins ». Pour les leucémies et sarcomes, l'augmentation est évidente dans la souche RAP (taux multiplié par 4,6), plus encore dans la souche Swiss (taux multiplié par 19).

Cependant, des variations dans la mortalité générale entre les divers groupes témoins rendent arbitraire une comparaison des taux bruts et justifient une comparaison des taux corrigés en tenant compte de la mortalité générale [6]. Les tableaux ci-dessous indiquent les pourcentages corrigés dans les différents lots.

TABLEAU II.

Mortalité par leucémies et sarcômes à 17 mois.

	Témoins non inoculés.	Témoins inoculés +.	ARN + RNase.	ARN de tumeurs.	ARN de tissus normaux.
R. A. P.	3%	4%	16%	19%	28%
	348	147	48	194	18
Swiss	1%	0%	0%	14%	13%
	291	132	88	425	27

Taux corrigés calculés sur l'effectif ♂ + ♀ qui figure sous les chiffres de pourcentage.
+ inoculés avec des extraits acellulaires ou des cellules homologues.

TABLEAU III.

Mortalité par tumeurs mammaires.

	Témoins non inoculés.	Témoins inoculés.	Témoin ARN + RNase.	ARN de tumeurs.	ARN de tissus normaux.
R. A. P.	14%	15%	38%	34%	57%
	207	75	17	94	7
Swiss	4%	11%	15%	16%	10%
	157	77	42	229	17

Taux corrigés calculés sur l'effectif ♀.

La différence dans le taux des tumeurs mammaires entre les lots « ARN » d'une part, les lots « témoins non inoculés » d'autre part, apparaît significative. Toutefois, dans la souche Swiss elle ne l'est plus entre les lots « ARN » et les lots « témoins inoculés », et, dans les deux souches la dégradation par la ribonucléase ne semble avoir aucun effet. Par conséquent, un doute très sérieux subsiste sur un rôle de l'ARN dans l'augmentation du nombre des tumeurs mammaires. Une telle augmentation a d'ailleurs été observée par d'autres auteurs après injection d'extraits acellulaires (7).

Par contre, l'élévation du taux de leucémies et sarcomes est significative dans la souche R.A.P., très significative dans la souche Swiss, dans les lots inoculés par l'ARN (traité ou non par la désoxyribonucléase) par rapport aux lots témoins non inoculés ou inoculés avec des extraits acellulaires hétérologues ou des cellules homologues. Quant à l'action de l'ARN *per se*, si la baisse dans le taux de tumeurs après dégradation par la ribonucléase apparaît indiscutable chez les souris Swiss, elle n'est pas significative chez les souris R.A.P. Cependant, les effectifs R.A.P. sont plus réduits, et les résultats lointains sont à rapprocher des résultats précoces qui plaidaient en faveur d'une inhibition du pouvoir cancérigène des inoculats par la ribonucléase (2), (3). Notons que l'ARN de tumeurs humaines a provoqué la même incidence de cancers que l'ARN de tumeurs homologues, et que cette incidence ne varie pas selon qu'il s'agit d'extraits de tissus normaux ou d'extraits de tumeurs. Mais l'effectif traité par l'ARN de tissus normaux ne permet pas à cet égard, de conclusion définitive.

Enfin, quel que soit le rôle de l'acide nucléique dans la production des tumeurs, aucun argument ne nous permet à l'heure actuelle, d'éliminer celui d'autres facteurs de cancérisation.

(1) J. Harel, J. Huppert, F. Lacour et J. Lacour, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.
(2) J. Huppert, F. Lacour, J. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.
(3) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.
(4) W. T. J. Morgan et S. M. Partridge, *Biochem. J.*, 35, 1941, p. 1140.
(5) A. Gierer et G. Schramm, *Z. Naturf.*, 11 *b*, 1956, p. 138.
(6) L'analyse statistique et le calcul des taux corrigés ont été effectués par MM. D. Schartz et Ph. Lazare.
(7) A. Grace, E. A. Mirand, D. T. Mount et R. Metzgar, *Proc. Amer. Assoc. for Cancer Res.*, 3, 1960, p. 115.

(*Institut Gustave Roussy* et *Institut Pasteur*.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 30 janvier 1961.)

Note présentée le 23 janvier 1961, de M. *Michel Métivier*, Sur les mesures engendrées par certaines classes de fonctions croissantes dans un σ-anneau pseudo-topologique :

Page 654, 13e ligne, *au lieu de* $O_1 < C_1$, *lire* $O_1 > C_1$.
» » 18e ligne, *au lieu de* $F - O \times G < E$, *lire* $F - O < G < E$.
» 655, 12e ligne, *au lieu de* stable pour U, *lire* stable pour $\cup$.
» » 15e ligne, *au lieu de* λ-mesurables, *lire* λ*-mesurables.
» 656, 6e ligne, *au lieu de* $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{\mathcal{S}\delta})$, *lire* $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{s\delta})$.

(*Comptes rendus* du 27 février 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Fréchet*, Une généralisation de la raréfaction :

Page 1246, 4e ligne en remontant, *au lieu de* $\text{Rar}.s' \succsim \text{Rar}.s''$, *lire* $\text{Rap}.s' \succsim \text{Rap}.s''$.
» 1249, 17e ligne, *au lieu de* $\text{Rap}.S_t(E) \succsim S(F)$, *lire* $\text{Rap}.S_t(E) \succsim \text{Rap}.S(F)$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1961.

(*Suite et fin.*)

Terminologija veterinarske i humanomedicinske parasitologije, de Ivo BABIC, SLAVKO PAVESIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1960; 1 vol. 24 cm.

Carsus Iugoslaviæ. 1 et 2. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1957 et 1960; 2 vol. 24 cm (en langue yougoslave).

Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de zoologie et de botanique. *Metsanduslik kirjandus* 1945-1958 (Littérature sur la sylviculture). Tartu, 1960; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Eksperimentaalbioloogia instituudi uurimused*. I. (Travaux de l'Institut de biologie expérimentale). Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Matériaux du colloque sur la question des mouvements néotectoniques sur le littoral de la Baltique*. Tapty, 1960; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Publications de la Société de Géographie de l'Esthonie. I. *Aperçu historique de cartographie de l'Esthonie*, par ENDEL FRIDRIKHOVITCH VAREP (en langue esthonienne). II. *On the development of geography in the Estonian S. S. R.* 1940-1960. Tallinn, Academy of sciences of the Estonian S. S. R., 1960; 2 fasc. 20 cm.

Academy of sciences of the Estonian S. S. R. Commission for nature conservation. *Nature conservation in the Estonian S. S. R.*, by E. KUMARI. Tallinn, 1960; 1 fasc. 20 cm.

Id. Institute of zoology and botany. *Forest research in the Estonian S. S. R.* Tartu, 1960; 1 fasc. 20 cm.

Eesti N. S. V. teaduste Akadeemia geoloogia Instituut. *Eesti geoloogia bibliograafia* 1840-1959 (Géologie de l'Esthonie. Bibliographie 1840-1959). Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1960; 1 vol. 21 cm.

A Ciba foundation symposium on quinones in electron transport, by G. E. W. WOLSTENHOLME and CECILIA M. O' CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.

Afrique équatoriale française. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille de Libreville-Est*, par M. AUBAGUE et J. J. HAUSKNECHT. Levés effectués de 1953 à 1957. *Notice explicative sur la feuille de Fort-Crampel-Ouest*, par G. POUIT. Paris, 1959; 2 fasc. 24 cm.

République centrafricaine du Congo, Gabonaise et du Tchad. Institut équatorial de recherches et d'études géologiques et minières. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. *Notice explicative sur la feuille Sibiti-Ouest*. Levés effectués de 1951 à 1956, par R. BOINEAU et P. NICOLINI. Paris, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Id. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-Est*, par R. DELAFOSSE. Levés effectués de 1951 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Adré*, par J. GSELL et J. SONET. Levés effectués de 1955 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-Ouest*, par R. DELAFOSSE. Levés effectués de 1957 à 1959. *Notice explicative sur la feuille Fort-Archambault-Est*, par R. DELAFOSSE. Paris, 1960; 4 fasc. 24 cm.